

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis ROCABOY

Ingénieur E.N.S.C.R. Licencié es Sciences.

Doctor rerum naturalium de l'Université de Mayence.

Première Thèse :

POLYMÉRISATION DES COMPOSÉS VINyliQUES AU MOYEN DE CATALYSEURS MARQUÉS PAR DES GROUPEMENTS COLORÉS

Détermination des groupes terminaux
Etude de la ramification et calcul par colorimétrie
et spectrophotométrie ultra-violette
de la constante de transfert du polymère
dans le cas du polystyrène

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 Mars 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE *Président*

G. CHAMPETIER
Ch. EYRAUD } *Examineurs*

H. KAMMERER
W. KERN } *Invités*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0010

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis ROCABOY

*Ingénieur E.N.S.C.R. Licencié es Sciences
Doctor rerum naturalium de l'Université de Mayence.*

Première Thèse :

POLYMÉRISATION DES COMPOSÉS VINyliQUES AU MOYEN DE CATALYSEURS MARQUÉS PAR DES GROUPEMENTS COLORÉS

Détermination des groupes terminaux
Etude de la ramification et calcul par colorimétrie
et spectrophotométrie ultra-violette
de la constante de transfert du polymère
dans le cas du polystyrène

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 Mars 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président
G. CHAMPETIER	} Examinateurs
Ch. EYRAUD	
H. KAMMERER	} Invités
W. KERN	



UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN.

MM. MOUSSA.
GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN.
DE LARAMBERGUE.
SOLLAUD.
MENTZER.
MOUSSA.

MM. JAFFARD.
DOUIN.
EYRAUD Henri.
DEJARDIN.
VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

M. MESNARD.

M. BODIN.

Professeurs

MM.
LONGCHAMBON, Minéralogie.
PRETTE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique expérimentale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
DUFAY Jean, Astronomie.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.

MM.
BODIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.
MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIÈRE, Physique nucléaire.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS DE CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
FRAISSE, Mathématiques.
LUBET, Physiologie.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN-ADAD, Chimie.
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAURY, Méthodes mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.

Professeurs sans chaire

MM.
GAUME, Physique.
FERON, Mathématiques.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN, Physique S.P.C.N.

MM.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
DUCET, Biologie végétale.

Maîtres de Conférences

M^{lle}
MAITROT, Physique.
M^{lle}
ERICSON, Physique générale.
MM.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématiques.
D'INCAN, Physique.
MARTEL, Mécanique.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.
CHERY, Physique.
BERGEON, Physique.
M^{lle}
GAUTHIERON, Chimie Biologique.

MM.
MATHIEU, Mécanique des Fluides.
ERBEJA, Physique.
DESCOTES, Chimie organique.
PICARD Philippe, Mathématiques.
LEMOIGNE, Botanique.
DEMARCO, Géologie générale.
MICHEL Georges, Biochimie.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS Louis, Physique Electricité.
PICARD Claude, Mathématiques.
SCHMITT Roger, Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, Chimie.

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Conseiller Administratif

M. BURNET.

Herrn Professor Dr. H. KAMMERER
Wissenschaftlicher Rat an der Johannes Gutenberg-
Universität Mainz/Rhein

mit dem Ausdruck meiner tiefsten Dankbarkeit

Herrn Professor Dr. W. Kern,
Direktor des Instituts für Organische Chemie
der Universität Mainz/Rh.

in Verehrung gewidmet.

A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER,
Membre de l'Institut
Directeur Honoraire du Centre National
de la Recherche Scientifique,
Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
Directeur des Etudes
à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles
de la Ville de Paris,
en témoignage de ma profonde admiration.

A Monsieur le Professeur M. PRETTE,
Correspondant de l'Institut,
Directeur de l'Institut de Recherches
sur la Catalyse,
Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon,

en témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mon épouse.

A mes parents,
à mes beaux-parents,
à M. Emile PROST,

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Mayence, sous la direction de Monsieur le Professeur H. KAMMERER.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'originalité du sujet qu'il m'a proposé et pour les encouragements et conseils qu'il m'a prodigués au cours de cette étude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur W. KERN de l'aimable accueil qu'il m'a réservé dans son Institut de Recherches. J'ai eu ainsi la chance de bénéficier de l'expérience et des conseils de cet éminent spécialiste de la polymérisation ; je lui en garde une profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, a bien voulu m'autoriser à effectuer certaines mesures dans ses Laboratoires. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER d'avoir bien voulu me recommander auprès de Monsieur le Professeur W. KERN. Je lui suis particulièrement reconnaissant des marques de confiance qu'il m'a accordées durant mon séjour en Allemagne Fédérale. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie la Société RHONE-POULENC et plus particulièrement son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide financière et morale accordée durant cette étude.

J'ai eu le plaisir de travailler aux côtés de Messieurs A. MULA, J. NEEL, H. BUC et P. SIGWALT. J'en conserve le meilleur souvenir. Je remercie Monsieur K. G. STEINFORT d'avoir apporté son concours à une partie de ces travaux.

La collaboration de mes camarades de recherches et des techniciens des Instituts de Chimie et de Physico-Chimie de l'Université de MAYENCE m'a été très précieuse. J'ai plaisir à les en remercier.

Je ne saurais manquer d'adresser mes remerciements les plus vifs à la DEUTSCHEN FORSCHUNGS-GEMEINSCHAFT UND DEM VERBAND DER

CHEMISCHEN INDUSTRIE (FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE) pour la contribution matérielle et les encouragements apportés à l'ensemble de ces travaux.

Der Deutsche Akademische Austausch Dienst (D.A.A.D.) et l'Office National des Universités et Ecoles Françaises se sont toujours fait un devoir de partager mes soucis. Je remercie tout particulièrement le D.A.A.D. de m'avoir attribué une bourse au début de mon séjour en Allemagne Fédérale.

Ma gratitude ira également à l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques et l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord. L'aide matérielle qu'elles m'ont accordée m'a permis d'effectuer une partie de ces travaux dans les meilleures conditions.

Monsieur M. PRETTRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, Directeur de l'Institut de Recherches sur la catalyse, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury d'examen. Je l'en remercie respectueusement.

J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD qui a si aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse.

INTRODUCTION

La polymérisation radicalaire des composés vinyliques a déjà fait l'objet de nombreuses études ⁽¹⁾ ⁽²⁾. L'emploi de catalyseurs marqués comme initiateurs de polymérisation présente un intérêt considérable, tant du point de vue de la recherche pure, que du point de vue des applications industrielles.

En utilisant le peroxyde de benzoyle substitué par des atomes de brome, Kern et Kämmerer ⁽³⁾ réussissaient à montrer que les produits de décomposition du peroxyde sont bien fixés sur les chaînes du polymère par des liaisons de covalence. Les auteurs émettaient même l'hypothèse d'une détermination des masses moléculaires, basée sur l'analyse du brome, tandis que Price ⁽⁴⁾ et ses collaborateurs obtenaient des résultats similaires avec différents peroxydes.

L'étude cinétique des réactions de polymérisation, jointe à la détermination des masses moléculaires par des méthodes physico-chimiques, a permis de montrer que les vitesses relatives et le mécanisme des réactions contrôlent effectivement la grandeur et la forme des molécules, ainsi que la nature des groupes terminaux. La détermination du nombre de groupes terminaux par unité de chaîne nécessite généralement l'emploi d'une technique bien particulière. La méthode des catalyseurs marqués avec des éléments radioactifs a permis de déceler la présence de groupes terminaux dans des masses moléculaires de l'ordre du million.

Cependant, si cette méthode offre l'avantage d'être précise, elle reste le privilège des laboratoires disposant d'un équipement suffisant pour le traitement des isotopes. C'est pourquoi nous avons opté pour des catalyseurs de polymérisation d'un type nouveau : les peroxydes colorés.

L'expérience montre qu'après une soigneuse purification du polymère, celui-ci présente encore une coloration très nette. La fixation des produits de décomposition du catalyseur sur les chaînes de polymère par des liaisons de covalence a pu être confirmée par d'autres moyens.

Les groupes terminaux incorporés se prêtent à des mesures colorimétriques précises, tandis que les spectres dans l'infrarouge et l'ultra-violet mettent en relief des bandes d'absorption caractéristiques qui peuvent également être mises

à profit pour la détermination des extrémités de chaînes. Le concours de ces trois différentes techniques de mesure fait particulièrement ressortir l'intérêt d'une méthode dont la sensibilité peut atteindre celle des traceurs radioactifs. Son application à la détermination des groupes terminaux dans les cas d'un polystyrène et d'un polyméthacrylate de méthyle par exemple, permet de conclure que les mécanismes des deux réactions de terminaison sont différents.

Le champ d'application de cette méthode ne se limite pas à la détermination des groupes terminaux dans un polymère ; son caractère général permet non seulement de contrôler l'efficacité d'un fractionnement, mais encore d'aborder l'étude des phénomènes de ramification, de copolymérisation et de réticulation.

La nature du catalyseur utilisé détermine la coloration du polymère. Cette coloration *in situ*, obtenue lors de la polymérisation, conduit naturellement à des produits parfaitement homogènes du point de vue de la répartition du colorant. Celui-ci est en effet fixé sur la chaîne du polymère par une liaison chimique stable interdisant tout phénomène de migration comparable aux migrations des colorants dispersés dans la masse du polymère.

Les différentes mesures colorimétriques et spectrophotométriques effectuées sur ces polymères ne nécessitent aucune réaction chimique intermédiaire agissant sur les groupes terminaux pour les modifier, comme l'indique la méthode préconisée par Palit ⁽⁵⁾. En raison de la stabilité des groupes terminaux, l'intensité de la coloration du polymère n'est guère susceptible de varier au cours des mesures. L'évolution rapide dans le temps de celle-ci (cas du dosage, avec la cétone de Milcher, des groupes terminaux du polystyrène vivant ⁽⁶⁾) rendrait la vérification des mesures extrêmement difficile.

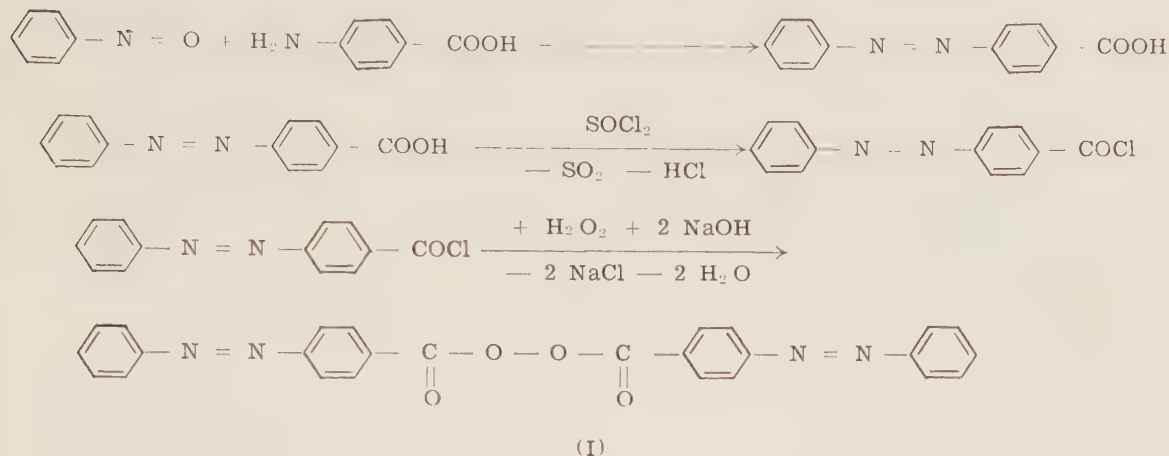
La synthèse des catalyseurs et la détermination quantitative par colorimétrie des groupes terminaux d'un polymère obtenu en polymérisant le styrène au moyen du peroxyde de p-phénylazobenzoyl ayant déjà fait l'objet d'une soutenance de thèse à l'Université de Mayence ⁽⁷⁾, je me permettrai dans la première partie de rappeler certains résultats utiles à la compréhension de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

POLYMÉRISATION DU STYRÈNE
AVEC LE
PÉROXYDE DE p PHÉNYL-AZOBENZOYLE

1 — SYNTHÈSE DU PEROXYDE DE p-PHENYLAZOBENZOYLE

Le catalyseur de polymérisation utilisé est un peroxyde coloré dont la synthèse a été réalisée à partir du nitrosobenzène et de l'acide p-aminobenzoïque. Les différentes réactions mises en jeu sont rassemblées dans le schéma de principe ci-dessous :



Le peroxyde de p-phénylazobenzoyl (I) cristallise sous forme de fines aiguilles rouges dans le chloroforme. Le point de décomposition de ce nouveau catalyseur est de 147-148°C.

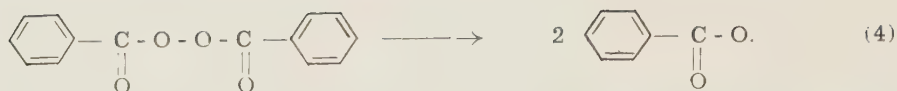
Analyse	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₄	Calc. %	C 69,32	H 4,02	N 12,43
			69,41	4,05	12,39

2 — PURIFICATION DU STYRENE

La polymérisation des composés vinyliques est généralement sensible à l'action des impuretés se trouvant dans le monomère. Le styrène utilisé (B.A.S.F.) est stabilisé à l'hydroquinone. Pour éliminer le stabilisant, le monomère est traité plusieurs fois et successivement à la soude 2 N, puis à l'acide chlorhydrique N. Il est ensuite lavé à l'eau bi-distillée et séché en présence de sulfate de sodium anhydre. Après filtration, le styrène est distillé sous courant d'azote et sous vide (12 mm de Hg). Pour éviter tout début de polymérisation, le monostyrène ainsi purifié est conservé sous atmosphère d'azote à basse température. Une nouvelle distillation est effectuée lors de la polymérisation.

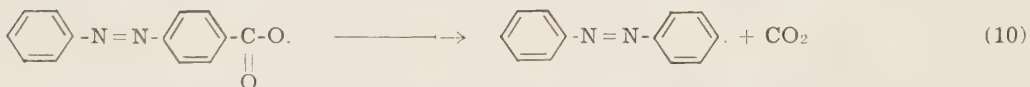
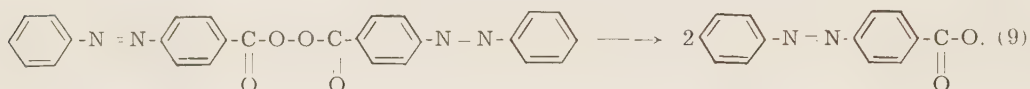
3 — POLYMERISATION DU STYRENE AU MOYEN DU PEROXYDE DE p-PHENYLAZOBENZOYLE

On sait que la décomposition du peroxyde de benzoyl, par scission homolytique du pont —O—O—, peut donner deux types de radicaux, conformément aux réactions (4) et (5) :

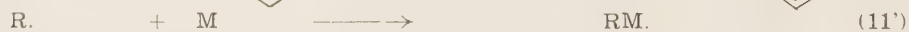
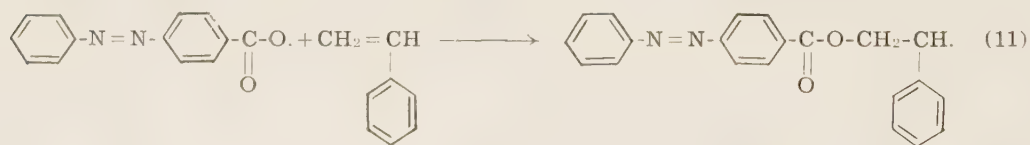


Chacun de ces radicaux est susceptible d'initier la réaction de polymérisation. En utilisant un peroxyde substitué avec des atomes de brome, on a réussi à montrer que les deux radicaux benzoyloxy et phényl pouvaient être incorporés dans les chaînes du polymère ⁽⁸⁾. Suivant la température de polymérisation, l'un ou l'autre de ces radicaux prédomine.

Dans le cas de la polymérisation en masse du styrène à 80°C, le peroxyde de p-phénylazobenzoyle peut également donner naissance à deux types de radicaux libres, susceptibles l'un et l'autre d'initier la réaction de polymérisation :



Les résultats de l'hydrolyse du groupe ester ayant révélé que 93 % des groupes terminaux sont constitués par des radicaux benzoyloxy, le processus de polymérisation peut être représenté par le schéma suivant :



Les équations 11, 12, 13 correspondent respectivement aux phases d'initiation, de propagation et de terminaison de la polymérisation.

Les conditions de polymérisation sous atmosphère d'azote du polystyrène étudié sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I

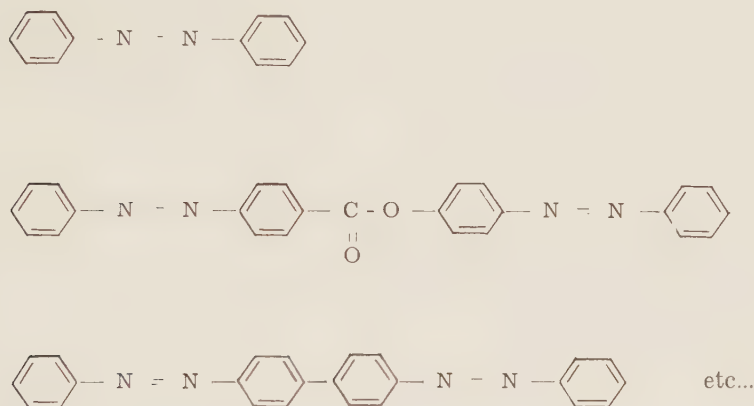
Température	Durée	Catalyseur	Conversion
80° C	5 heures	0,70 %	1,3 %

Polymérisation du styrène en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle

La polymérisation terminée, le ballon est brusquement refroidi, puis ouvert. Le contenu du ballon est dissout dans le toluène.

4 - PURIFICATION DU POLYMERE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE D'ALUMINE

La détermination quantitative des groupes terminaux, fixés sur les chaînes de polystyrène, nécessite au préalable une soigneuse purification du polymère. Au terme de la polymérisation, le polymère peut contenir, à côté du catalyseur libre n'ayant pas réagi, différents produits de décomposition ou de combinaisons tels que :



Une telle purification pouvait être envisagée par dissolutions et précipitations successives du polymère. Un procédé de purification efficace et économique consiste à faire passer le polymérisat en solution dans le toluène à travers une colonne d'alumine basique ⁽⁷⁾.

Différents essais ont été effectués pour s'assurer de l'efficacité de cette méthode de séparation :

1 — Essai avec un polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de benzoyle : On fait passer sur la colonne chromatographique une solution de polystyrène dans le toluène. A la sortie de la colonne, le polystyrène est précipité dans le méthanol. Une faible partie du polymère (5 % environ) est adsorbée durant le passage à travers la colonne.

2 — Essai avec le peroxyde de p-phénylazobenzoyle en solution dans le toluène : Au cours du passage de la solution, le catalyseur adsorbé forme à la partie supérieure de la colonne un anneau rouge très caractéristique. Le filtrat sortant de la colonne est incolore (aucune absorption photométrique n'est observée à 450 m μ).

3 — Les solutions d'azobenzène et d'acide azobenzoïque dans le toluène montrent que les deux azoïques ne sont pas adsorbés par l'alumine.

4 — Essai avec un mélange de peroxyde de p-phénylazobenzoyle et de polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de benzoyle : Le catalyseur est adsorbé à la partie supérieure de la colonne, tandis que la solution de polymère traversant la colonne est incolore. Après trois précipitations successives, effectuées par mesure de précaution, la solution de polymère ne laisse apparaître aucune extinction (mesures colorimétriques effectuées à 450 m μ).

5 — Une solution d'acide p-azobenzoïque et de polystyrène incolore est soumise à deux précipitations successives. Le polymère isolé ne contient plus la moindre trace d'acide p-azobenzoïque.

6 — Une solution d'azobenzène et de polystyrène incolore est traitée suivant le même procédé. Les mesures colorimétriques effectuées à 450 m μ confirment l'efficacité de la séparation.

7 — Un mélange de peroxyde de p-phénylazobenzoyle et de polystyrène incolore est chauffé à 80° C pendant 5 heures. Après passage sur la colonne d'alumine, et après trois précipitations successives, la solution de polymère ne laisse apparaître aucune extinction.

8 — Purification du polystyrène obtenu avec le catalyseur coloré : Les produits de la polymérisation sont mis en solution dans le toluène. Au cours du passage à travers la colonne d'alumine, le catalyseur libre est adsorbé : le filtrat recueilli est coloré et la colonne lavée avec du toluène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de trouble avec le méthanol. Après élimination de la tête de la colonne (catalyseur), on procède à l'élution de la colonne restante avec la méthyléthylcétone. Les deux fractions obtenues sont soumises à cinq précipitations successives. Les mesures colorimétriques effectuées après chaque précipitation montrent que les extinctions des deux fractions obtenues restent constantes. La coloration du polymère ainsi purifié résulte bien de l'incorporation de groupes terminaux fixés sur les chaînes de polymère par des liaisons de covalence.

5 — FRACTIONNEMENT DU POLYMERE

1 — *Fractionnement par chromatographie sur colonne.*

La méthode de purification du polymère par chromatographie sur colonne conduit dans le même temps à un fractionnement du polymère. Les deux fractions isolées se différencient par l'intensité de leur coloration et leur viscosité intrinsèque.

Le tableau ci-dessous fait nettement ressortir le faible pourcentage de la fraction B adsorbée et recueillie par élution avec la méthyléthylcétone :

TABLEAU II

Fractions	Poids g	$[\eta]$ cm ³ g ⁻¹	N % ***
A *	18,950	31,5	0,45
B **	1,284	10	0,86

Purification et fractionnement simultanés sur colonne d'alumine.

* Fraction ayant traversé la colonne avec le toluène.

** Fraction obtenue par élution avec la méthyléthylcétone

*** déterminé par micro-analyse (procédé Dumas).

Ainsi, l'alumine adsorbe de préférence les chaînes de faible masse moléculaire durant le passage à travers la colonne chromatographique.

Un essai de fractionnement de la fraction A de polymère ayant traversé la colonne avec le toluène a été tenté sur ce principe en utilisant une série de colonnes chromatographiques identiques.

Deux fractions seulement ont pu être isolées lorsqu'on part d'une solution toluénique contenant 1 % de polystyrène A** (tableau III).

TABLEAU III

Polymère	Poids (g)	$[\eta]$ (cm ³ g ⁻¹)
Polymère à fractionner	1,258	31,5
Fraction 1	0,117	10,8
Fraction 2	0,065	11,6

Fractionnement du polystyrène A par chromatographie sur colonne d'alumine.

D'après ce tableau, il semble bien que la fraction de polymère retenue par la colonne diminue lorsque la viscosité augmente.

L'impossibilité d'obtenir un plus grand nombre de fractions n'exclut d'ailleurs pas l'hypothèse d'une différence de structure du point de vue tacticité entre les fractions de polymère adsorbé et celles de polymère non adsorbé au cours du passage sur la colonne d'alumine ⁽⁹⁾.

2 — Fractionnement par précipitation.

La variation de l'intensité de la coloration due aux groupes terminaux en fonction de la viscosité des deux fractions isolées lors de la purification du polymère, laisse entrevoir la possibilité d'une relation entre le poids moléculaire et le nombre de groupes terminaux des chaînes macromoléculaires. La

répartition bien connue des poids moléculaires suivant la courbe de Gauss rend la détermination des extrémités de chaîne difficile et peu reproductible lorsqu'il s'agit d'un polymère dispersé non fractionné. Pour pallier cet inconvénient, le polystyrène a été fractionné par précipitation dans le système toluène-méthanol. Les diverses fractions recueillies sous forme de coacervat ont ensuite été soumises à une double précipitation pour une ultime purification.

La première fraction, jugée trop importante, a été sous-fractionnée par la même technique. Les pourcentages des douze différentes fractions sont indiqués dans le tableau IV, tandis que la figure 1 représente la courbe intégrale de répartition des masses moléculaires.

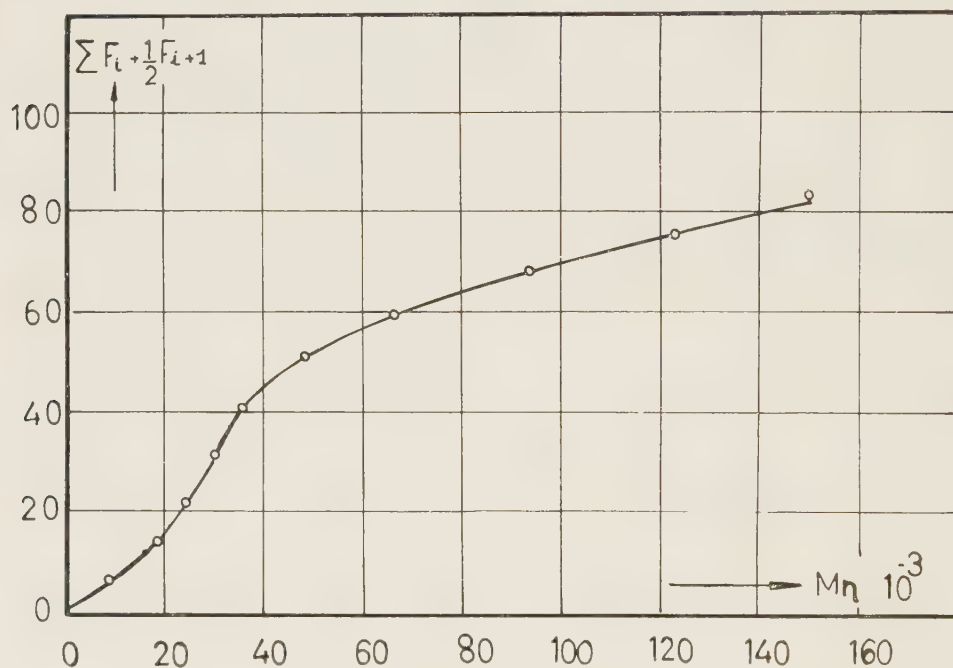


FIG. 1. — Fonction intégrale de répartition des masses.

Le fait que la première fraction soit trop importante en poids, explique que la courbe ne tende pas plus rapidement vers une asymptote horizontale.

6 — DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

1 — Mesure des indices de viscosité.

Nous avons utilisé un viscosimètre du type Ubbelohde construit de façon à rendre négligeables les corrections d'énergie cinétique. Le solvant choisi pour les mesures est le toluène absolu. Les caractéristiques du viscosimètre figurent sur le croquis représenté à la page 28 (figure 3). Le diamètre du capillaire est de 0,3 mm. Le temps d'écoulement pour le solvant pur est de 142 secondes 3/10. D'autre part, le viscosimètre est conçu de façon à pouvoir effectuer les mesures avec un volume de 3 cm³ pour la plus forte concentration. Les autres concentrations sont obtenues par dilution ; le domaine des concentrations varie de 1 à 10.10⁻³ g/cm³. Les mesures ont été effectuées à 20°C ± 0,2°C.

La valeur de la viscosité intrinsèque de chacune des différentes fractions est obtenue par double extrapolation à partir de la viscosité spécifique η_{sp} et de la concentration (fig. 2).

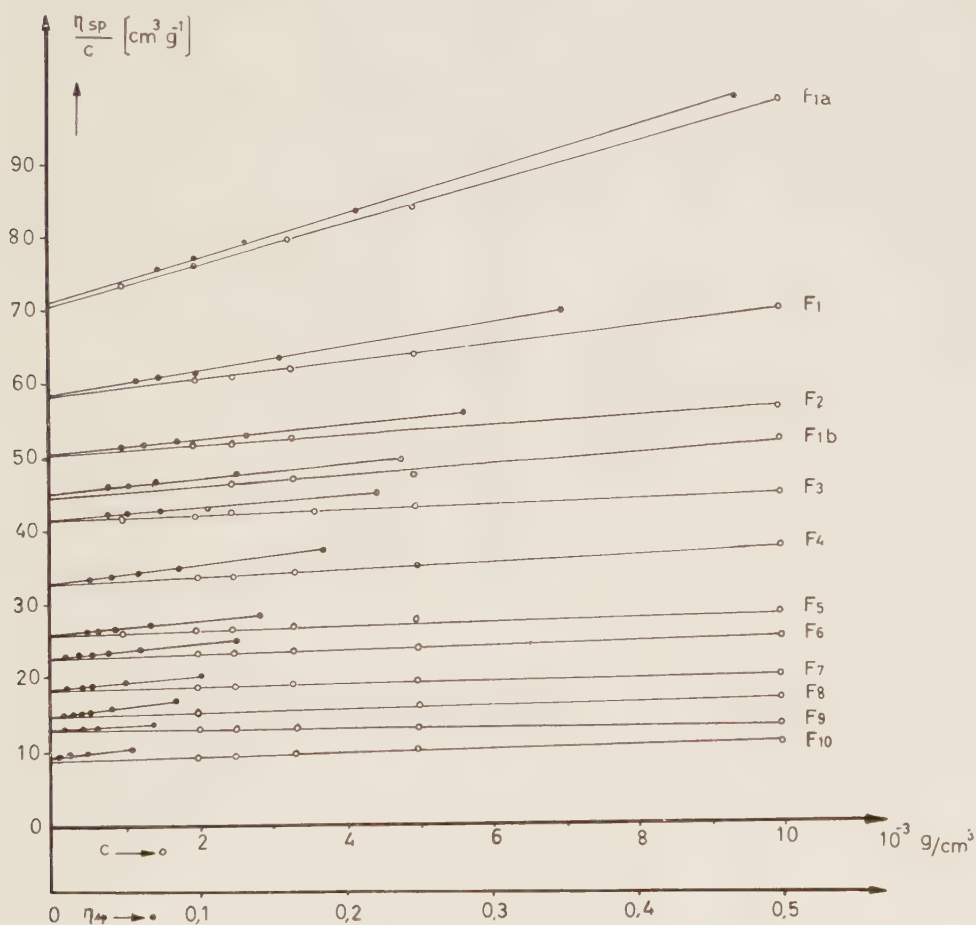


FIG. 2. — Détermination des indices de viscosité intrinsèque des fractions de polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle.
F 1a et F 1b : sous-fractions de F 1.

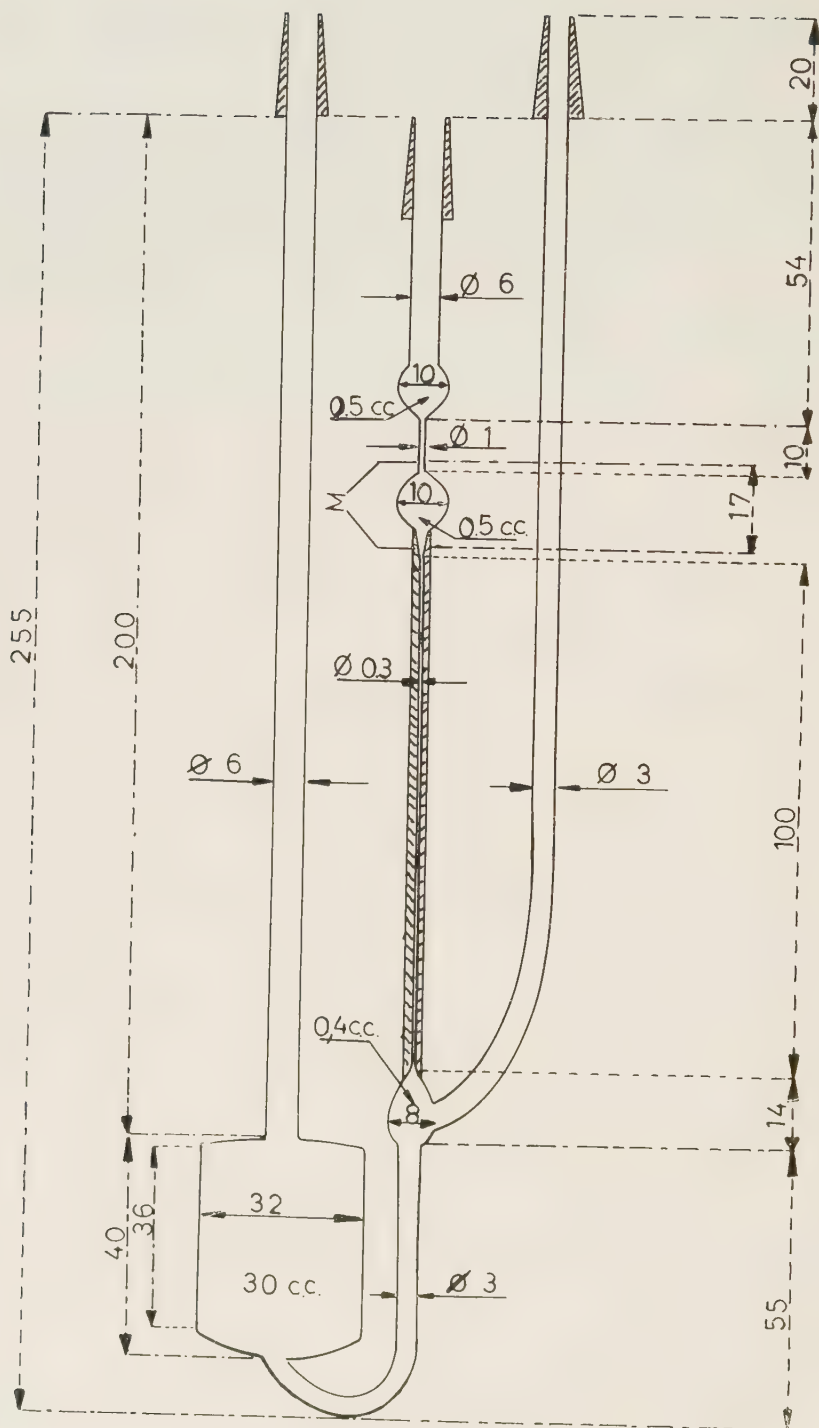


FIG. 3. - Viscosimètre utilisé.

Cette double extrapolation permet de déterminer l'indice de viscosité avec une plus grande précision. La relation de Schulz-Blashke rend également compte de l'accroissement de la pente des courbes lorsque η sp. augmente. Les viscosités intrinsèques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU IV

Fractions	Poids (g)	%	Viscosité intrinsèque [η] (cm ³ /g)	M η 10 ⁻³
Polymère non fractionné ..	6,1	100	31,5	63,3
F 1	1,079	17,72	58,5	149,5
F 2	0,678	11,12	50,5	121,9
F 3	0,578	9,14	41,5	92,8
F 4	0,307	5,2	33	65,8
F 5	0,619	10,4	26	48,4
F 6	0,509	8,5	20,3	34,6
F 7	0,600	10,3	18,5	30,2
F 8	0,506	8,4	15	22,4
F 9	0,501	8,8	13	18,5
F 10	0,254	4,3	8,5	8,45
	5,630			
Perte	0,470			
Sous-fraction- nement de F 1 :				
F 1	0,816	100	58,5	149,5
F 1 a	0,430	53,6	71	195,8
F 1 b	0,324	39,9	44,5	102,2

Viscosités intrinsèques et masses moléculaires ⁽¹⁰⁾ des fractions de polystyrène obtenues par précipitation fractionnée.

Catalyseur de polymérisation : peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle.

F 1a et F 1b : sous-fractions de F 1.

Les masses moléculaires calculées à partir de la relation de Danusso et Moraglio ⁽¹⁰⁾ : $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$ sont également rassemblées dans le tableau IV. Si la relation précédente établie à partir des mesures de viscosité intrinsèque et de pression osmotique est applicable à l'ensemble des fractions isolées, les masses moléculaires $\bar{M}_\eta$ consignées dans le tableau IV correspondent aux masses moléculaires en nombre $\bar{M}_n$.

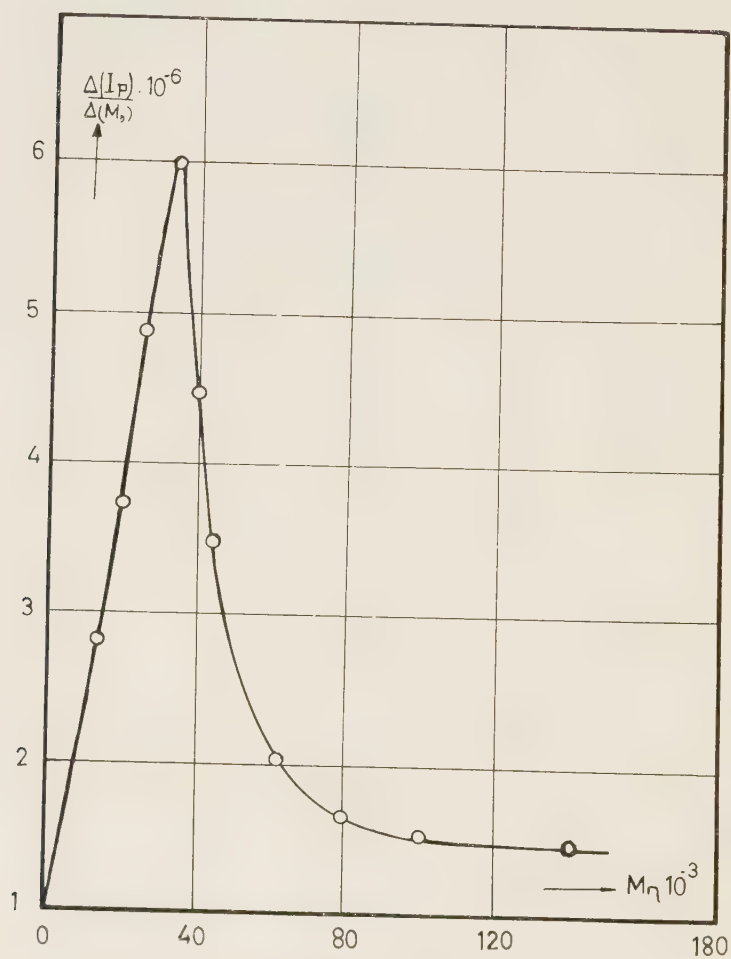


FIG. 4. — Fonction de répartition des masses.

2 — Détermination des masses moléculaires en diffusion de lumière.

La détermination des masses moléculaires à partir des mesures de diffusion de lumière, nécessite certaines précautions supplémentaires lorsqu'il s'agit de polymères colorés. Pour un volume diffusant donné, le faisceau lumineux peut en effet, conformément à la loi de Lambert Beer, subir une absorption avant et après diffusion.

1) *Choix de la longueur d'onde.* — L'étude de la variation de l'absorption du catalyseur en fonction de la longueur d'onde montre qu'il existe un domaine de longueur d'onde pour lequel l'absorption reste très faible. La courbe d'absorption du polymère coloré est du reste analogue à celle du catalyseur utilisé comme initiateur de polymérisation. L'un des maximums d'absorption du catalyseur a lieu pour $\lambda = 4500 \text{ \AA}$, et l'absorption est beaucoup plus faible pour $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ que pour $\lambda = 4630 \text{ \AA}$ (fig. 5). Les mesures de diffusion de lumière ont été effectuées à la longueur d'onde $\lambda = 5460 \text{ \AA}$.

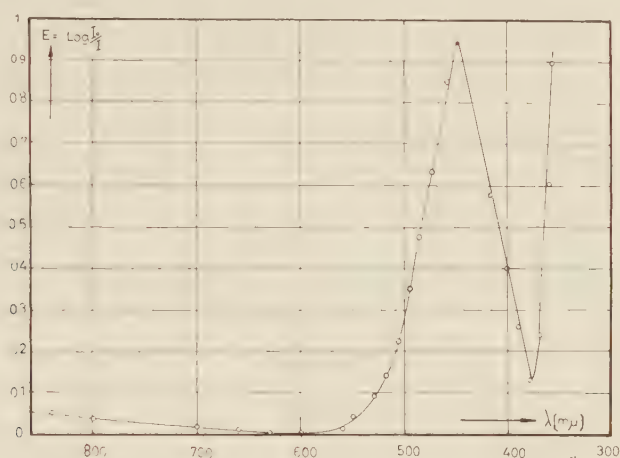


FIG. 5. - Variation de l'extinction du catalyseur en fonction de la longueur d'onde.

2) *Choix du solvant.* — L'absorption des solutions colorées obéit à la loi de Lambert-Beer ; elle sera donc d'autant plus faible que la concentration sera elle-même plus faible. Quant à l'intensité de la lumière diffusée par les macromolécules en solution, elle varie également avec la concentration c des solutions

$$\frac{Kc}{R\theta} = \frac{1}{Mw} P_1(\theta) + 2 \frac{A_2 P_2(\theta) c}{P_1^2(\theta)} + \dots$$

K désignant la constante optique.

$$K = \frac{2 \pi^2 n^2}{\lambda^4 N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot f \quad (f \text{ facteur de Cabannes})$$

$$\text{soit : } \frac{Kc}{R\theta} = \frac{1}{Mw} \\ \theta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0$$

La nécessité de ne pas affecter la précision des mesures en opérant avec des concentrations trop faibles, impose dès lors le choix du solvant. Celui-ci est choisi de façon à ce que l'incrément d'indice soit aussi grand que possible pour le polymère étudié. Pour ces raisons, nous avons utilisé la méthyléthylcétone comme solvant.

3) *Diagramme de Zimm.* — Les mesures en diffusion de lumière ont été effectuées à 20° C à l'aide d'un photogoniodiffusiomètre Doignon. Pour chaque détermination de masse moléculaire, nous avons préparé quatre solutions de concentrations différentes. Avant d'être introduites dans les cellules de mesure, les solutions ont été dépoussiérées par centrifugation.

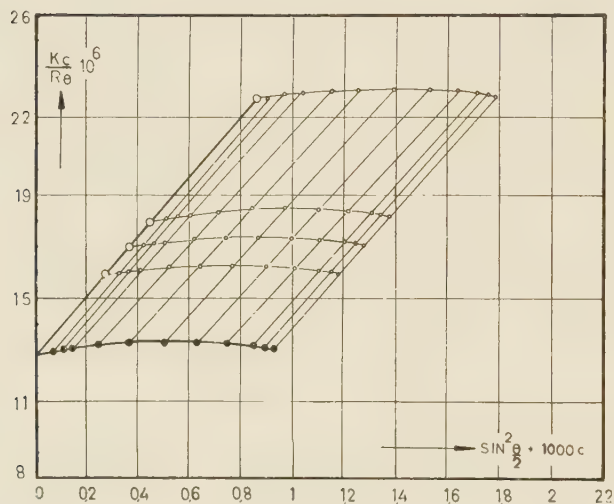


FIG. 6 a. — *Diagramme de Zimm pour le polystyrène non fractionné.*

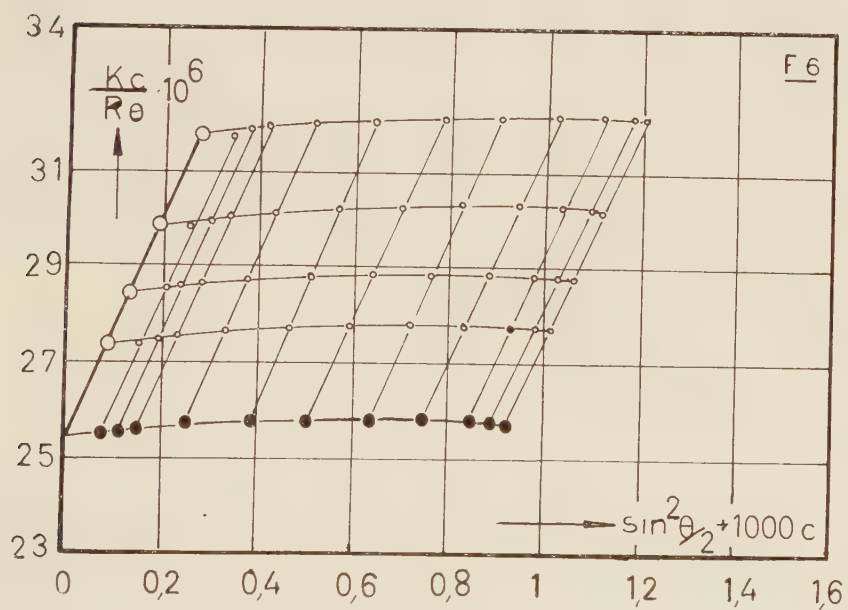
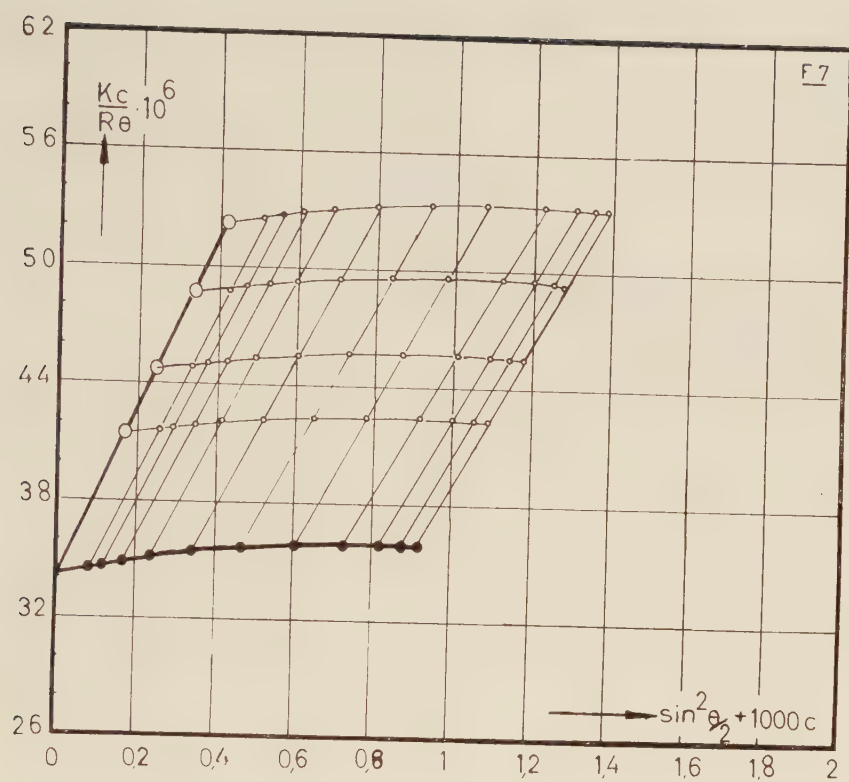


FIG. 6 b et 6 c. — Diagramme de Zimm pour les fractions 6 et 7.

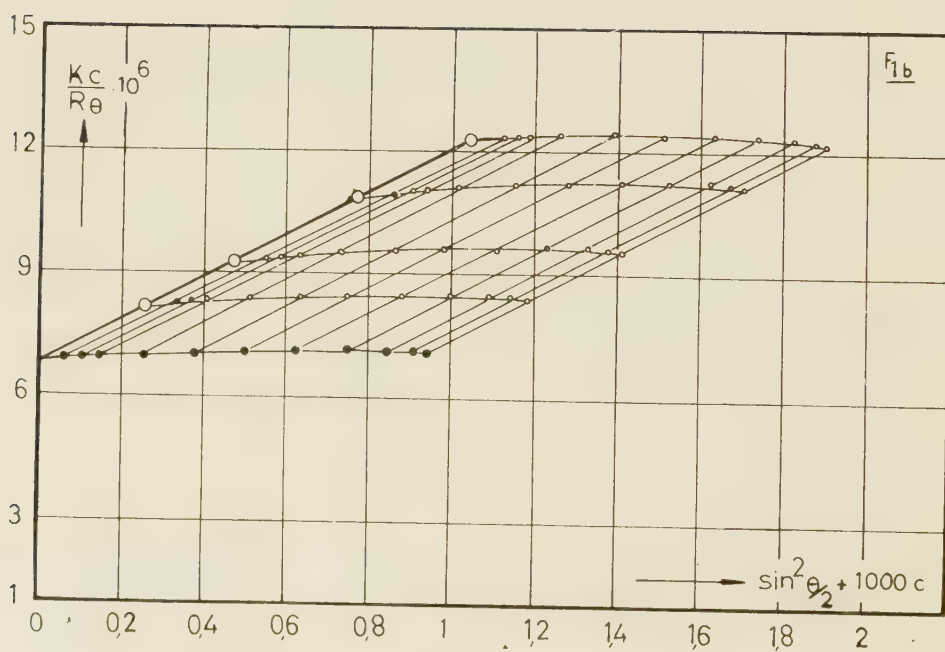
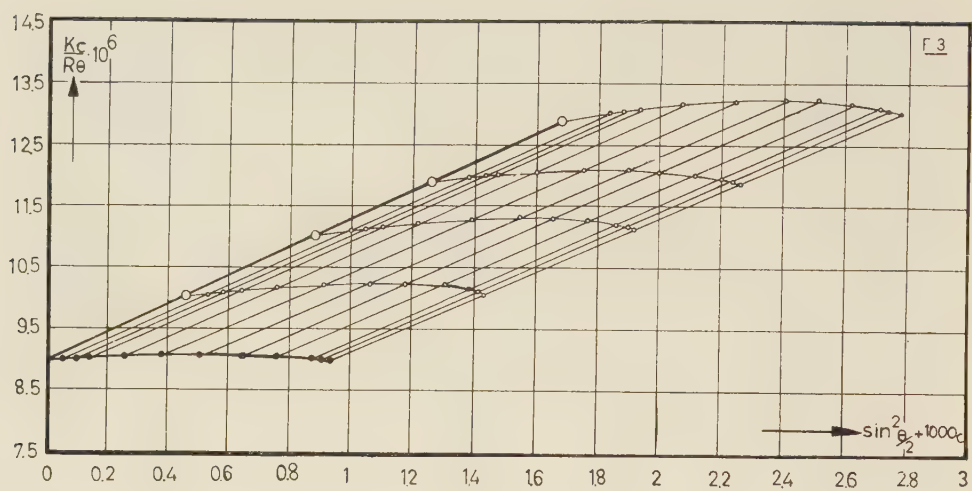


FIG. 6 d et 6 e. — Diagrammes de Zimm pour les fractions F 3 et F 1 b.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABEAU V

Substances	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$
Polymère brut	75,9	63,28
F 1	139	102,9
F 3	110	92,8
F 6	39,4	34,6
F 7	33	30,2

Masses moléculaires déterminées à partir de mesures de diffusion de lumière ($\bar{M}_w$) et de la viscosité intrinsèque ($\bar{M}_\eta$).

3 - Relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire M_w .

Pour chacune des fractions ayant fait l'objet de mesures en diffusion de lumière, nous avons porté, dans la représentation logarithmique, en abscisse la masse moléculaire M_w , en ordonnée la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

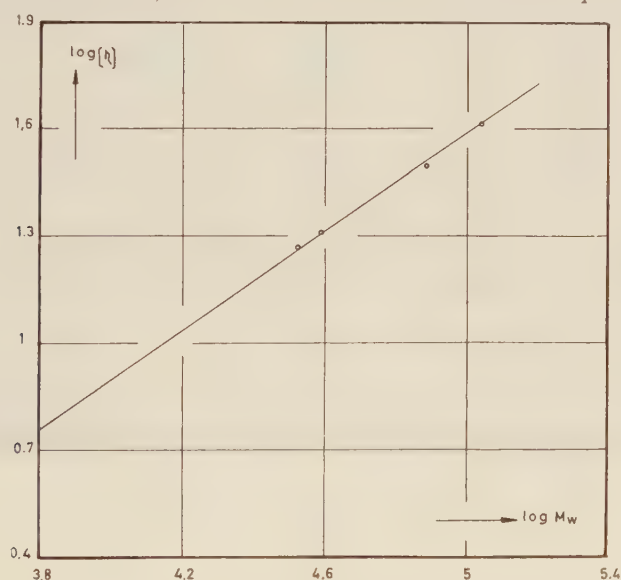


FIG. 7. — Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire en coordonnées logarithmiques.

Les masses des fractions F3, F6, F7 et du polymère non fractionné se placent sur une droite, tandis que le point représentatif de la fraction F 1b s'en écarte nettement. Dans la mesure où ces résultats partiels autorisent une extrapolation pour l'ensemble des fractions, la relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire en poids M_w sera définie par la relation :

$$[\eta] = 1,67 \cdot 10^{-2} M_w^{0,68}$$

7 — POSSIBILITE D'UNE DETERMINATION VISUELLE DES MASSES MOLECULAIRES

Les différentes fractions isolées au cours du fractionnement du polymère, se différencient par l'intensité de leur coloration. La comparaison des intensités de coloration des différentes fractions, pour une même concentration de polymère, permet de classer ces fractions dans un ordre qui correspond à celui des indices de viscosité. Si les nuances n'apparaissent pas toujours très nettement sur les reproductions ci-jointes, il importe de tenir compte des difficultés techniques rencontrées, aussi bien lors de la prise de vue, que lors du tirage sur papier.



FIGURE 8 a



FIGURE 8 b

FIG. 8 a et 8 b. — *Variation de l'intensité de coloration des fractions de polystyrène.*

Le polymère non fractionné se situe visiblement, de par sa coloration, entre les fractions F4 et F3 ; ce résultat est en accord avec la détermination des masses moléculaires à partir des mesures de viscosité. Bien entendu, la précision de cette méthode de détermination relative, dépend de la sensibilité de l'œil de l'observateur. Cette méthode visuelle permet de déceler la présence de groupes terminaux dans un polystyrène ayant une masse moléculaire de l'ordre de 200.000. Elle peut également rendre compte de l'efficacité du fractionnement effectué. Sur la dernière reproduction (8 c), on peut encore discerner une différence d'intensité entre les colorations des fractions F 1 a et F 1 b obtenues en sous-fractionnant la première fraction. Voir tableau IV.

Cette disposition des différentes fractions d'après l'intensité de leur coloration respective pour des concentrations de 10 g/l dans le toluène, est confirmée par des mesures d'extinction à 450 m μ .



FIG. 8 c. — Fractions F 1 a et F 1 b obtenues en sous-fractionnant F 1

TABLEAU VI

Fraction	F 1 a	F 1	F 2	F 1 b	F 3	F 4	Polymère non frac- tionné	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10
$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	195,8	149,5	121,9	102,2	92,8	65,8	63,3	48,4	34,6	30,2	22,4	18,5	18,5
$\log \frac{I_0}{I}$	0,02	0,022	0,026	0,037	0,03	0,035	0,04	0,045	0,052	0,06	0,085	0,12	0,23

Disposition des fractions de polystyrène coloré suivant l'intensité de leur coloration.

M_{η} = Masse moléculaire obtenue à partir des mesures de viscosité.

$$\text{Extinction } E = \log \frac{I_0}{I} \text{ mesurée à } 450 \text{ m}_{\mu}.$$

8 — DETERMINATION COLORIMETRIQUE DES GROUPES TERMINAUX INCORPORES DANS LES CHAINES DE POLYSTYRENE

1 — Courbes d'absorption du catalyseur et de ses produits de décomposition.

La détermination quantitative des groupes terminaux fixés sur les chaînes de polymère nécessite encore l'étude préalable de la variation, en fonction de la longueur d'onde, de l'absorption du catalyseur et de ses produits de décomposition susceptibles d'initier la réaction de polymérisation. La position exacte des différents maxima d'absorption permet d'utiliser au mieux les possibilités du spectrophotomètre et conduit à un accroissement considérable de la précision de la méthode. L'expérience montre que les trois courbes d'absorption respectives de l'acide p-azobenzoïque, de l'azobenzène et du peroxyde de p-phénylazobenzoyl, présentent un premier maximum d'absorption à $\lambda = 450 \text{ m}\mu$. Nous indiquerons plus loin les raisons qui peuvent encore inciter à retenir cette longueur d'onde pour la mesure des extinctions.

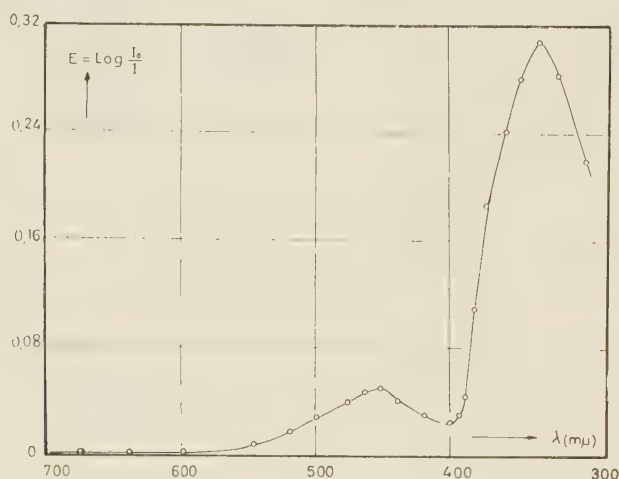


FIG. 9. — Absorption du catalyseur en fonction de la longueur d'onde.
Solvant : toluène.

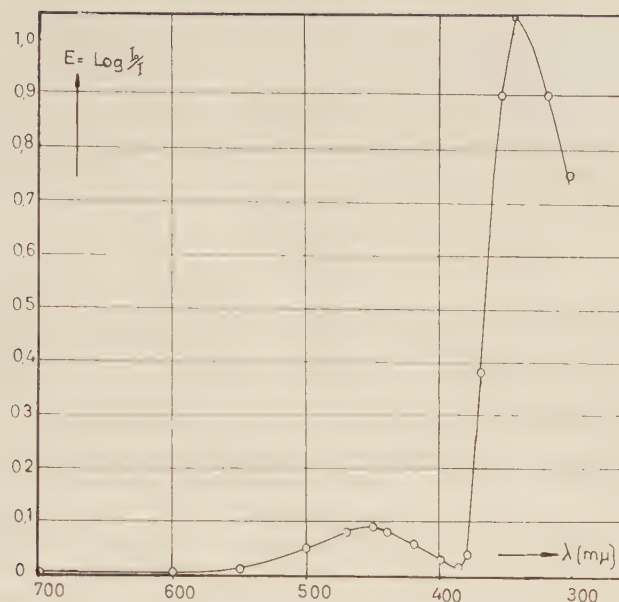


FIG. 10. — Absorption de l'acide *p*-azobenzoïque en fonction de la longueur d'onde.
Solvant : toluène.

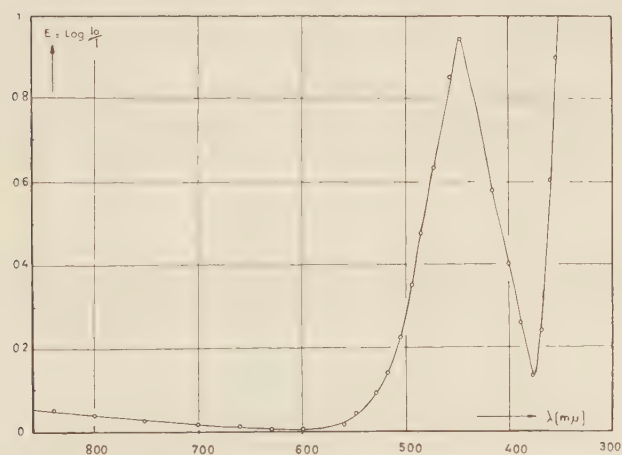


FIG. 11. — Absorption de l'azobenzène en fonction de la longueur d'onde.
Solvant : toluène.

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$$
$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} \quad \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \cdot$$

TABLEAU VII

Substance	Concentration g/cm ³ 10 ⁻³	E = log $\frac{I_0}{I}$
Azobenzène	0,1	0,31
Acide p-azobenzéïque	0,1	0,29

2 — *Structure des groupes terminaux fixés sur les chaînes de polystyrène.*

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$$
$$\text{ou } \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{H} \sim \sim \sim$$

42

solution est maintenue à 60° C pendant 24 heures. Un réfrigérant à reflux permet d'éviter la perte de solvant. Les mesures colorimétriques effectuées avant et après hydrolyse font apparaître une diminution de l'extinction atteignant 93 % de sa valeur originelle. Dans le cas de la polymérisation du styrène, effectuée dans des conditions analogues, et avec le peroxyde d'azobenzoyle comme catalyseur, certains auteurs ont trouvé que 88 à 95 % des bouts de chaînes sont constitués par des groupes benzoxy ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾.

3 — Variation de l'absorption d'un polystyrène incolore en fonction de la longueur d'onde.

Les mesures d'extinction observées ne seront fonction du nombre de groupes terminaux présents que si le polymère lui-même ne donne lieu à aucune absorption à la longueur d'onde considérée.

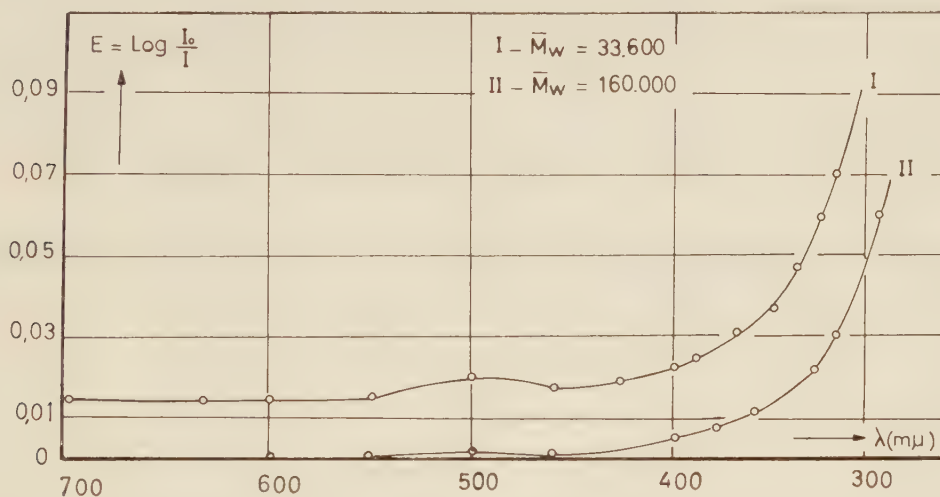


FIG. 12. — Absorption de solutions toluéniques de polystyrènes incolores et de masses moléculaires différentes ($c = 10$ g/l).

La figure ci-dessus montre la variation de l'absorption de deux fractions de polystyrène en fonction de la longueur d'onde. L'extinction passe par un minimum pour $\lambda = 460 m\mu$.

La longueur d'onde pour laquelle on a simultanément un maximum d'absorption pour le catalyseur et un minimum d'extinction pour le polymère rassemble ainsi les conditions les plus favorables à la détermination quantitative des groupes terminaux. L'expérience montre d'autre part que l'influence du polymère devient pratiquement négligeable lorsque la concentration est de 1 g par litre.

La variation de l'extinction d'un polystyrène incolore en fonction de la masse moléculaire est représentée sur la figure 13.

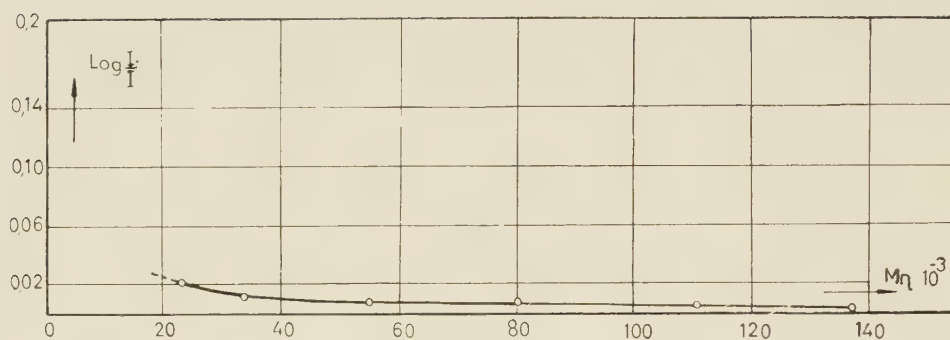


FIG. 13. — Variation de l'extinction en fonction de la masse moléculaire dans le cas d'un polystyrène incolore.

Ainsi, dans le cas d'un polystyrène incolore l'extinction E et la masse moléculaire M peuvent être liées par la relation :

$$E = \frac{a}{M} + b$$

Cette relation pourrait être utilisée pour corriger l'influence du polymère sur l'extinction. Il apparaît cependant plus simple de compenser cette influence en introduisant dans la cellule de référence une solution de même concentration d'un polymère incolore ayant sensiblement la même masse moléculaire.

4 — *Vérification de la loi de Lambert-Beer pour $\lambda = 450 \text{ m } \mu$.*

La détermination quantitative des groupes terminaux par colorimétrie n'est possible que si l'extinction des solutions considérées obéit effectivement à la loi de Lambert-Beer. La figure ci-dessous représente la courbe d'absorption d'une solution toluénique de polystyrène additionnée d'azobenzène. On a porté en ordonnée l'extinction et en abscisse la concentration en azobenzène. La concentration en polystyrène est de 1.10^{-3} g/cm^3 . L'extinction est bien proportionnelle à la concentration en azobenzène. La relation de Lambert-Beer est encore vérifiée lorsqu'il s'agit d'une solution toluénique d'acide p-azobenzoïque et de polystyrène incolore.

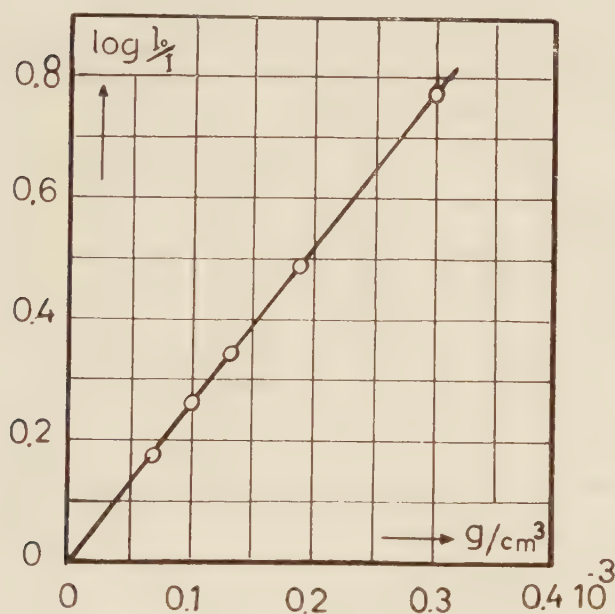


FIG. 14. — *Vérification de la loi de Lambert-Beer pour une solution toluénique d'azobenzène et de polystyrène incolore. $\lambda = 450 \text{ m } \mu$.*

Les figures 15 et 16 représentent la variation de l'extinction en fonction de la concentration de deux fractions de polystyrène coloré.

Les mesures ont été faites avec un spectrophotomètre Zeiss PM₄ Q II. L'influence du polymère sur l'extinction était compensée par l'emploi de solutions de polymère incolore disposées dans la cellule de référence. Les concentrations en polymère étaient identiques dans les deux cellules et les masses moléculaires du même ordre de grandeur.

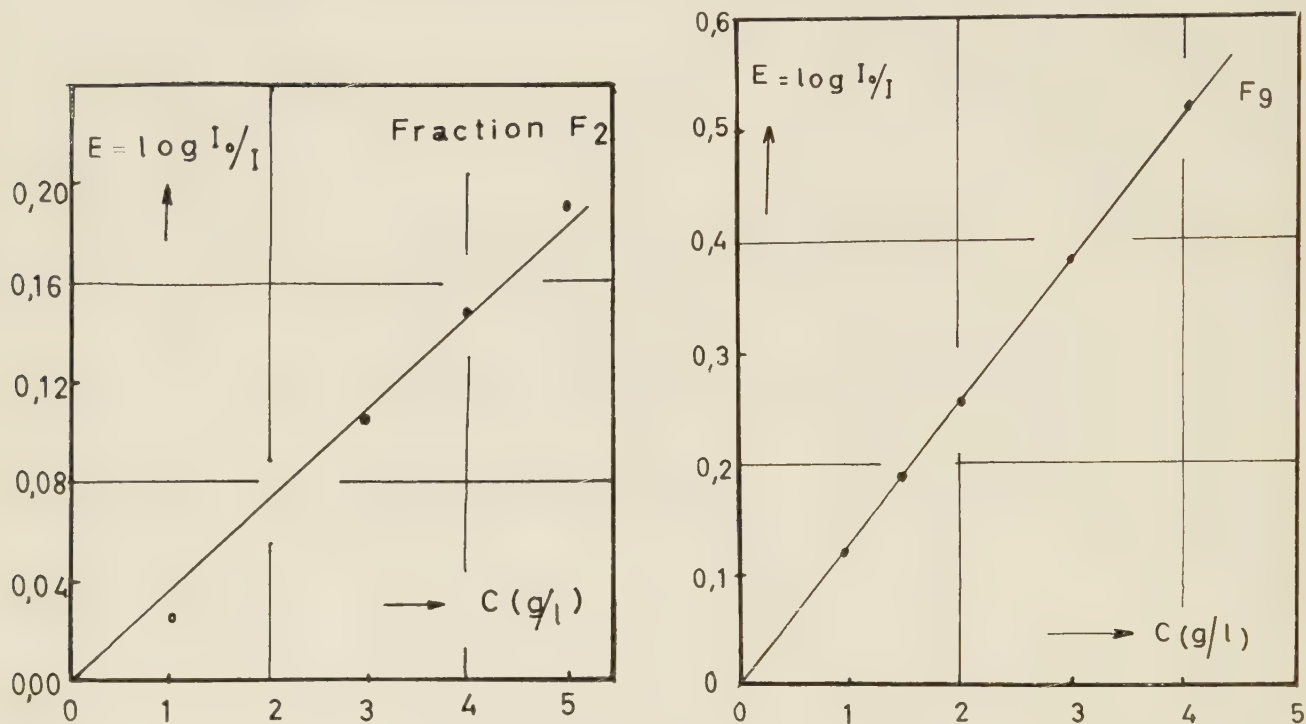


FIG. 15 et 16. — Vérification de la loi de Lambert-Beer pour deux fractions de polystyrène coloré.
 $\lambda = 450 m\mu$ — Solvant : toluène.

La variation linéaire de l'extinction en fonction de la concentration en polymère, confirme la validité de la loi de Beer pour la longueur d'onde à laquelle sont effectuées les mesures d'extinction.

5 — Détermination colorimétrique du nombre de groupes terminaux dans un polystyrène coloré.

La figure 17 traduit la relation entre l'extinction et la masse moléculaire M_v des différentes fractions isolées.

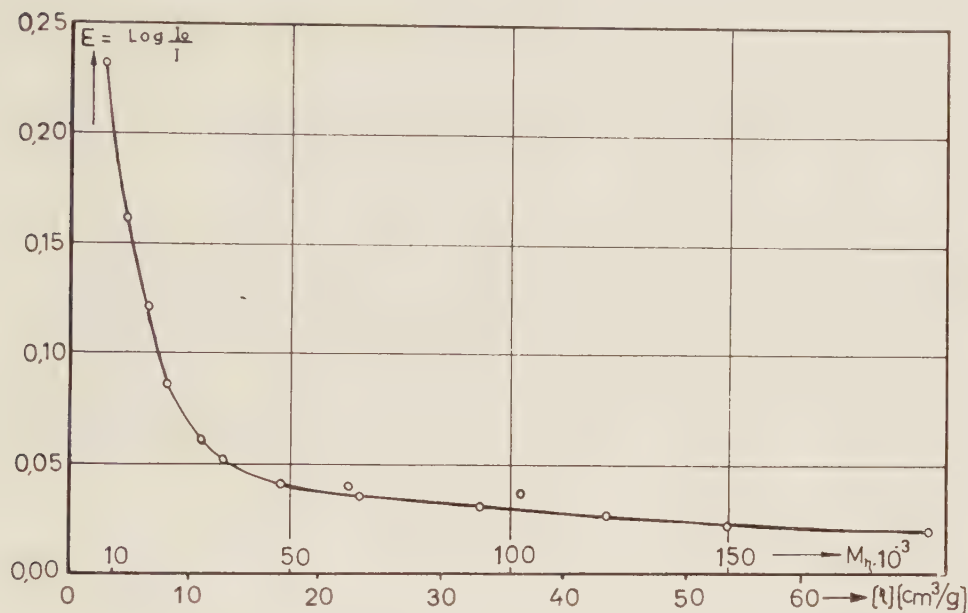


FIG. 17. — Variation de l'extinction en fonction de la masse moléculaire dans le cas d'un polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de *p*-phénylazobenzoyl à 80° C.

$\lambda = 450 \text{ m}_\mu$ — $c = 1 \text{ g/l}$ — Solvant : toluène.

L'extinction est d'autant plus faible que la masse moléculaire est plus élevée. On peut en déduire que les produits de décomposition du catalyseur ne sont pas répartis au hasard sur les chaînes macromoléculaires. Il est en effet plus probable que la précipitation fractionnée du polymère avec le système toluène-méthanol conduise à un fractionnement suivant les masses moléculaires qu'à un fractionnement d'après la teneur du polystyrène en groupes terminaux. On entrevoit ainsi la possibilité d'établir une relation entre la masse moléculaire d'une part et le nombre de groupes terminaux fixés d'autre part.

Théoriquement, on peut distinguer dans le polymère coloré quatre types de molécules :

1. — Celles ne contenant aucun groupe terminal coloré.
2. — Celles qui contiennent un groupe coloré.
3. — Celles contenant deux groupes terminaux colorés.
4. — Celles qui renferment plus de deux groupes terminaux colorés.

La polymérisation thermique ou spontanée du styrène étant négligeable devant la polymérisation radicalaire, il ne sera pas tenu compte de la présence de chaînes ne possédant aucun groupe terminal. La réaction de terminaison pouvant intervenir par une réaction de transfert sur le monomère, certaines molécules peuvent renfermer un seul groupe terminal. Si la réaction de terminaison résulte principalement de la combinaison de deux macro-radicaux, la plupart des chaînes doivent renfermer deux groupes terminaux.

6 — Détermination de la masse moléculaire minimale et du nombre de groupes terminaux par molécule de polystyrène.

On admet que la plupart des groupes terminaux incorporés possèdent la structure d'esters de l'acide p-azobenzoïque. Si l'on suppose en outre que les groupes terminaux possèdent le même coefficient d'extinction spécifique que l'acide p-azobenzoïque, il devient possible de déterminer le nombre de groupes colorés par unité de chaîne de polymère.

En calculant, à partir des mesures d'extinction, la fraction de polystyrène correspondant à un groupe coloré, on définit une masse moléculaire minimale moyenne $\overline{M}_n'$ que l'on peut représenter par le schéma suivant :



Le produit de cette masse moléculaire $\overline{M}_n'$ par le nombre de groupes terminaux correspond à la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ de la chaîne, conformément à la relation :

$$\bar{M}_n = \sum \bar{M}_n'$$

Il importe de préciser ici que chaque molécule de polymère est supposée contenir au moins un groupe coloré. Dans l'hypothèse de deux groupes terminaux différents, la masse moléculaire moyenne en nombre serait définie par :

$$\text{Mn} \quad \cdot \quad \text{Z} \quad \frac{\text{X } \bar{\text{Mn}}' + \text{Y } \text{Mn}''}{2}$$

X et Y : fraction de la molécule correspondant respectivement aux deux groupes en question.

Le nombre de groupes terminaux Z peut donc être calculé lorsqu'on connaît $\bar{M}_n$, $\bar{M}_n'$, $\bar{M}_n''$, X et Y .

Le fait que les coefficients d'extinction spécifique de l'azobenzène et de l'acide azobenzoïque $\varepsilon = 3,1$ et $\varepsilon = 2,9$ ne présentent qu'une faible différence, conduit à penser que les deux groupes terminaux possèdent sensiblement le même coefficient d'extinction. Dans ces conditions, $\overline{M}_n''$ s'identifie à M_n' .

En s'appuyant d'autre part sur les résultats de l'hydrolyse d'après lesquels 93 % des groupes terminaux sont constitués par des radicaux azobenzoxo, on peut évaluer le produit ZU pour les différentes fractions de polymère isolées. La polydispersité U du polymère définie par la relation :

$$U = \frac{\bar{M}_\eta}{\bar{M}_n} \quad \text{ou} \quad ZU = \frac{\bar{M}_\eta}{\bar{M}_{n'}}$$

intervient néanmoins dans le résultat final tant que les masses moléculaires $\bar{M}_\eta$ (viscosité) ne sont pas confirmées par des mesures de pression osmotique.

Le tableau VIII rassemble les résultats des différents calculs. Les masses moléculaires minimales $\bar{M}_{n'}$ s'agencent pratiquement dans l'ordre établi à partir des mesures de viscosité.

La valeur du produit ZU oscille entre 5,9 et 2,7 pour l'ensemble des fractions. Si l'on pose $U = 1$, le produit donne directement le nombre de groupes terminaux moyens fixés par molécule de polymère. Il apparaît nettement que la plupart des molécules renferment au moins deux groupes terminaux colorés. Ce premier résultat confirmerait l'hypothèse d'une réaction de terminaison par combinaison de deux chaînes radicalaires. Les molécules de masse supérieure à 50.000 contenant plus de deux groupes colorés seraient légèrement ramifiées. L'augmentation progressive de Z avec $\bar{M}_n$ est en accord avec la tendance à la ramification lorsque la masse moléculaire augmente. Les mesures effectuées jusqu'à présent sont encore trop peu nombreuses pour que l'on puisse émettre un jugement définitif sur la valeur intrinsèque de la méthode. La sensibilité de la méthode diminuant avec l'intensité de la coloration à mesurer, l'erreur relative croît au fur et à mesure que les masses moléculaires deviennent plus importantes.

7 — Extinction relative en fonction de la masse moléculaire.

Connaissant la structure des groupes terminaux colorés incorporés dans les chaînes de polymère, on peut déterminer leur nombre par des mesures d'extinction à une longueur d'onde bien déterminée.

La fraction de macromolécule relative à un groupe terminal a permis de définir une masse moléculaire minimale $\bar{M}_{n'}$, dont le produit par Z donne $\bar{M}_n$:

$$\bar{M}_n = Z \bar{M}_{n'}$$

Pour de telles molécules, une expression analogue à celle reliant la viscosité à la masse moléculaire a pu être établie à partir des mesures d'extinction E, on aboutit à une expression de la forme :

$$\frac{E}{\varepsilon'_{0, \text{ d. c. polymere}} \cdot d \cdot c} = k M^{-\beta}$$

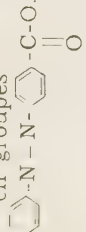
E désignant l'extinction

ε'_0 le coefficient d'extinction spécifique du groupe terminal

d la longueur du trajet lumineux dans la solution

c la concentration en polymère

TABLEAU VIII

Fraction	F 1 a	F 1	F 2	F 1 b	F 3	F 4	Polymère non frac- tionné	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10
Concentration en polystyrène $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot 10^{-3}$	1,005	1,003	0,998	1,002	1,000	1,000	1,008	1,006	1,005	0,997	1,006	1,002	1,003
$E = \log \frac{I_0}{I}$	0,020	0,022	0,026	0,037	0,03	0,035	0,04	0,045	0,052	0,06	0,085	0,12	0,23
Concentration en groupes  -C(=O)-													
$\text{g}/\text{cm}^3 \cdot 10^{-3}$	0,0064	0,0070	0,0083	0,0119	0,0096	0,0112	0,029	0,0137	0,0179	0,0206	0,0293	0,0413	0,0793
$\bar{M}_\eta$	195.800	149.500	121.900	102.000	92.800	65.800	63.300	48.400	34.600	30.200	22.400	18.500	8.450
$\bar{M}_{n'}$	32.805	29.821	25.234	17.732	21.870	18.744	16.400	16.401	12.616	11.261	7.718	5.460	2.850
$Z = \frac{\bar{M}_\eta}{\bar{M}_{n'}}$	5,96	5,0	4,93	5,76	4,24	3,51	3,85	2,95	2,74	2,68	2,9	3,38	2,96
$\frac{\bar{M}_\eta}{\bar{M}_n}$	2,98	2,5	2,46	2,8	2,1	1,75	1,97	1,97	1,37	1,34	1,45	1,70	1,5
$(\bar{M}_n = 2 \bar{M}_{n'})$													

Détermination colorimétrique des groupes terminaux dans le cas d'un polystyrène.

Solvant : Toluène — $\lambda = 450 \text{ m}_\mu$ — $d = 1 \text{ cm}$

Z = nombre de groupes terminaux par molécule de polymère.

L'extinction mesurée peut encore s'écrire :

$$E = \varepsilon' \cdot c \text{ (Polymère)} \cdot d$$

ε' étant le coefficient d'extinction spécifique de la fraction de polystyrène considérée ;

$$\text{On en déduit : } \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_0} = k M^{-\beta}$$

$$\text{soit : } \log \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_0} = \log k - \beta \log M$$

La figure 18 représente les résultats des calculs détaillés dans le tableau ci-après.

La courbe expérimentale obtenue à partir des différentes fractions s'écarte progressivement de la droite théorique (pointillés) correspondant à deux groupes terminaux par molécule de polystyrène. L'importance de l'écart est fonction du nombre de groupes terminaux déterminés expérimentalement. Ainsi représentée, cette variation rend directement compte des possibilités de ramification lorsque la masse moléculaire augmente. Les deux points F 1 b et F 0, non situés sur la courbe, correspondent, l'un au polymère non fractionné (F 0), l'autre, à la fraction restante (F 1 b) obtenue en sous-fractionnement F 1.

TABLEAU IX

Fraction	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$\log \bar{M}_\eta$	ε'	$\log \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_0} \cdot 10^3$
1	149,5	5,174	0,022	1,880
2	121,9	5,086	0,026	1,949
3	92,8	4,96	0,030	2,017
4	65,8	4,81	0,035	2,082
5	48,4	4,68	0,045	2,190
6	34,6	4,53	0,052	2,252
7	30,2	4,48	0,060	2,278
8	22,4	4,35	0,085	2,462
9	18,5	4,26	0,120	2,617
10	8,45	3,92	0,230	2,897
1 a	195,8	5,29	0,020	1,838
1 b	102,2	5,00	0,037	2,141
Polymère non fractionné	63,3	4,801	0,04	2,146

Calculs relatifs à l'équation $\varepsilon'/\varepsilon'_0 = k M^{-\beta}$

$\bar{M}_\eta$ = masse moléculaire déterminée à partir de la viscosité intrinsèque.

ε' = coefficient d'extinction spécifique de la fraction de polystyrène.

ε'_0 = coefficient d'extinction spécifique du groupe terminal.

Il y a lieu de préciser que la détermination des masses moléculaires moyennes, en nombre $\bar{M}_n$, devrait permettre d'améliorer la position de la courbe expérimentale par rapport à la droite théorique. Il se peut en effet que l'application de la relation de Danusso et Moraglio

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-2} \bar{M}^{0.72}$$

ne fasse pas toujours intervenir la polydispersité réelle des différentes fractions.

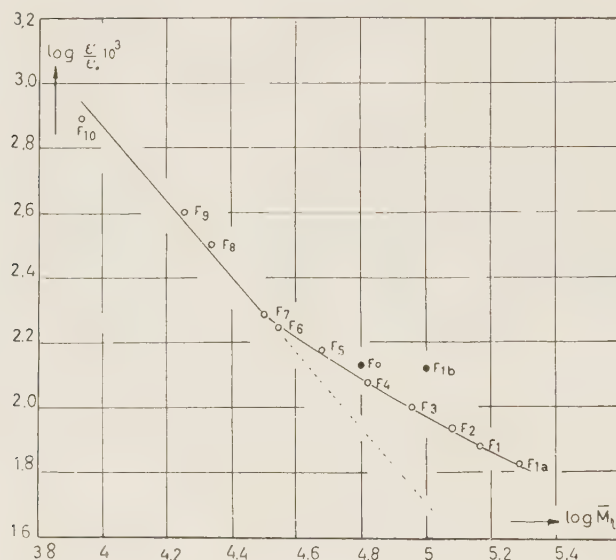


FIG. 18. — Variation de l'extinction relative en fonction de la masse moléculaire

$$\varepsilon' / \varepsilon'₀ = k \bar{M}^{-1/3}$$

9 — ESSAI DE DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

1 — Généralités.

L'enregistrement des spectres I.R. dans des conditions bien déterminées peut permettre dans certains cas de vérifier les résultats acquis par colorimétrie. En effet, une détermination quantitative des groupes terminaux peut être envisagée lorsque ces derniers présentent des bandes d'absorption caractéristiques, susceptibles d'être exploitées à cette fin. La bande d'absorption du groupe $—N=N$, si elle apparaissait nettement sur les spectres, constituerait une donnée appréciable pour l'évaluation quantitative des groupes terminaux colorés fixés sur les chaînes.

En fait, il est très difficile de situer cette bande sur les spectres. Dans ces conditions, une détermination quantitative ne peut être envisagée qu'en se rapportant à des bandes de vibration dont la nature ne saurait être mise en cause. Pfann, Williams et Mark ⁽¹³⁾ ont réussi à évaluer semi-quantitativement les groupes esters dans un polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de benzoyle bromé (en position méta). La présence de trois bandes d'absorption à 1724 cm^{-1} (bande $\text{C}=\text{O}$), 1275 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} bande arylester, caractérisait nettement le groupe terminal qu'ils avaient incorporé au polymère.

Kern, Achon et R.C. Schultz ⁽⁸⁾ confirmaient l'agencement des bandes caractéristiques précédentes par des essais d'hydrolyse. Après hydrolyse, les bandes en question avaient disparu, tandis qu'une nouvelle bande caractéristique du groupement OH apparaissait nettement à 3700 cm^{-1} ($2,75\text{ }\mu$). La détermination quantitative des groupes terminaux à partir d'une courbe d'étalonnage a permis, au cours de cette étude, de définir à nouveau le concept de masse moléculaire minimale.

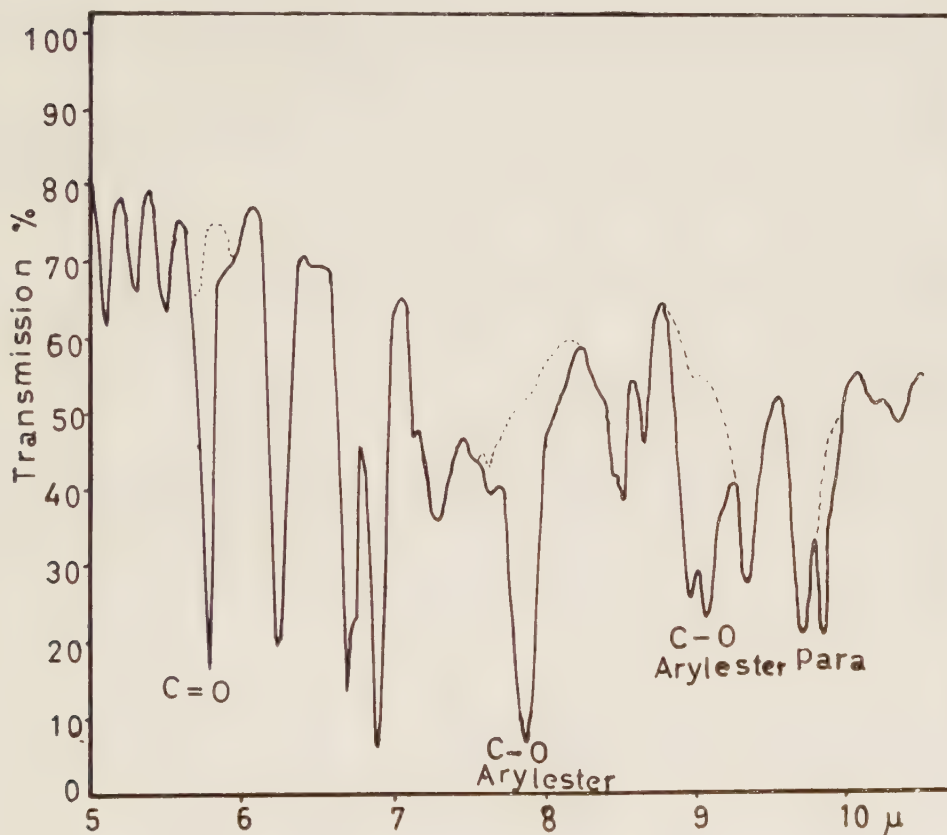


FIG. 19. — Spectres I. R. de polystyrène :
 ----- polymérisation thermique,
 ————— polymérisation en présence de peroxyde de p-bromo-
 benzoyle.
 épaisseur du film : environ $45\text{ }\mu$.

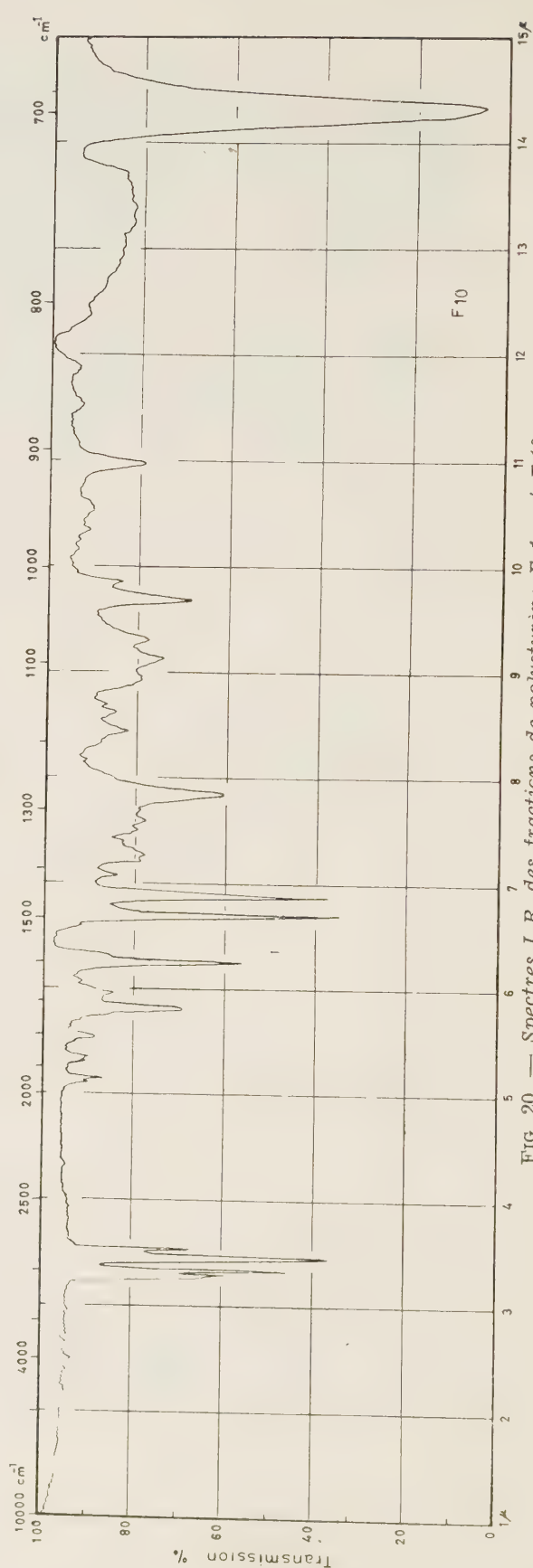
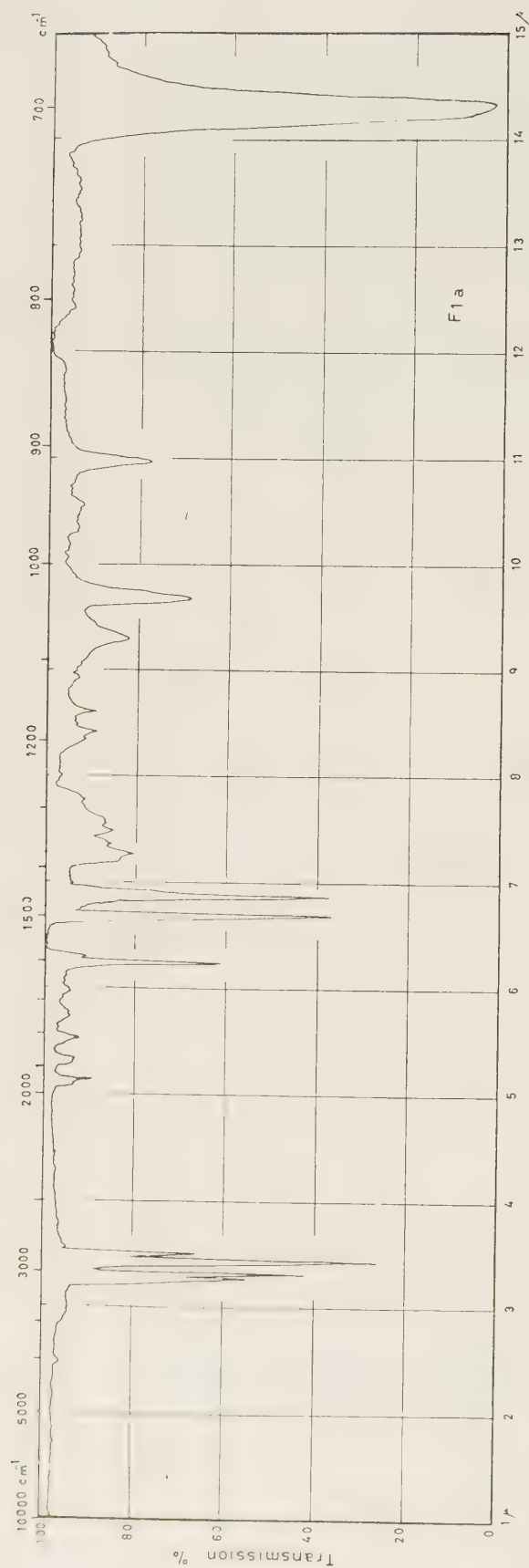


Fig. 20. — Spectres I.R. des fractions de polystyrène F 1 a et F 10.
Solvant CCl_4 — Concentration : 4 %.

2 — Enregistrement des spectres I. R.

Les masses moléculaires relativement peu élevées ont avantageusement permis d'opérer en solution dans le tétrachlorure de carbone (Merk). Certaines dispositions ont été prises au cours de l'enregistrement, pour permettre de comparer directement les spectres des différentes fractions étudiées. Pour chacun des enregistrements, la concentration en polymère était de 4 g pour 100 cm³ de solvant; l'épaisseur de la cellule, 0,35 mm, a été contrôlée à plusieurs reprises. L'appareil utilisé était un spectographe à double faisceau muni d'un dispositif d'enregistrement automatique (Firme Leitz-Wetzlar — Prisme de NaCl — durée d'enregistrement 0,75 minute/ μ).

La figure 20 reproduit les spectres des deux fractions extrêmes F 1 a et F 10. La fraction F 1 a correspond à la masse moléculaire la plus élevée ($\bar{M}_n = 195.800$), et la fraction F 10 à la masse moléculaire la plus faible ($\bar{M}_n = 8.500$).

A concentration égale, et pour des conditions d'enregistrement identiques, les spectres se différencient nettement par l'intensité des bandes situées à 1724 cm⁻¹, 1275 cm⁻¹ et 1115 cm⁻¹.

Pour les diverses fractions, l'absorption à 1724 cm⁻¹ croît régulièrement lorsque la masse moléculaire diminue (fig. 21). La fraction F 1 b et le polymère non fractionné Fo font exception à cette règle. F 1 b correspond à la fraction restante, recueillie en sous-fractionnant la fraction F 1.

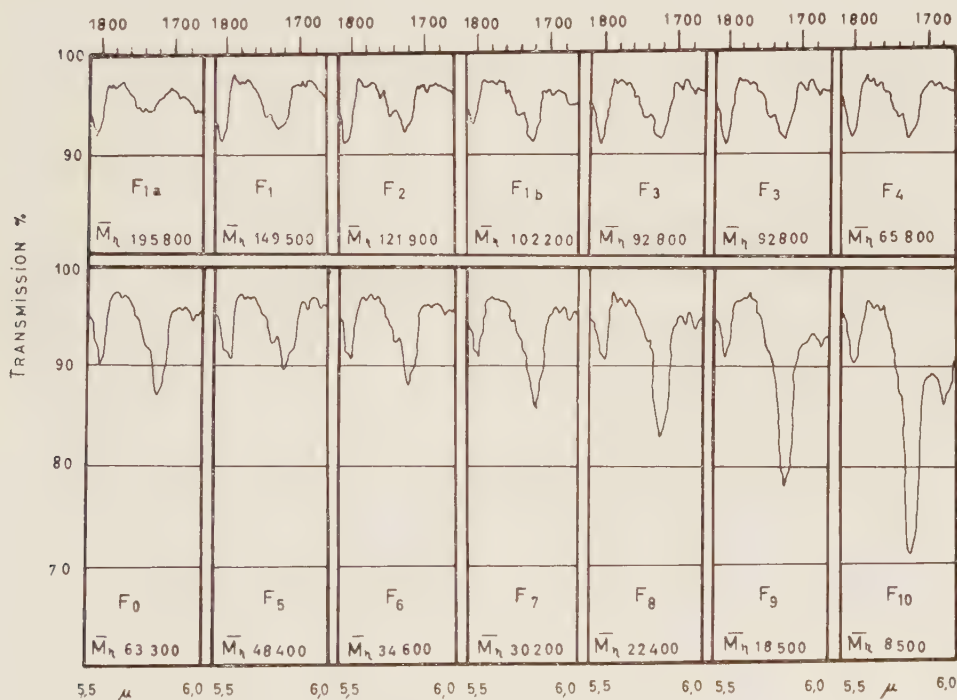


FIG. 21. — Absorption des fractions de polystyrène coloré à 1724 cm⁻¹.
Solvant : CCl₄ — Concentration 4 %.

La disposition des bandes d'absorption à 1724 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} a pu être confirmée sans qu'il ait été nécessaire de procéder à des essais d'hydrolyse sur le polymère.

I

II

III

IV

On a reproduit sur la figure 23 une partie des spectres des substances III et IV. Le composé III présente bien trois bandes d'absorption supplémentaires, situées respectivement à 1724, 1275 et 1115 cm^{-1} . L'hydrolyse du polymère étudié révèle que 93 % des groupes terminaux sont constitués par des groupes aryloxy. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature pour des conditions de polymérisation analogues. Pour simplifier les calculs, on a convenu d'admettre que la totalité des groupes terminaux était constituée par des groupes esters.

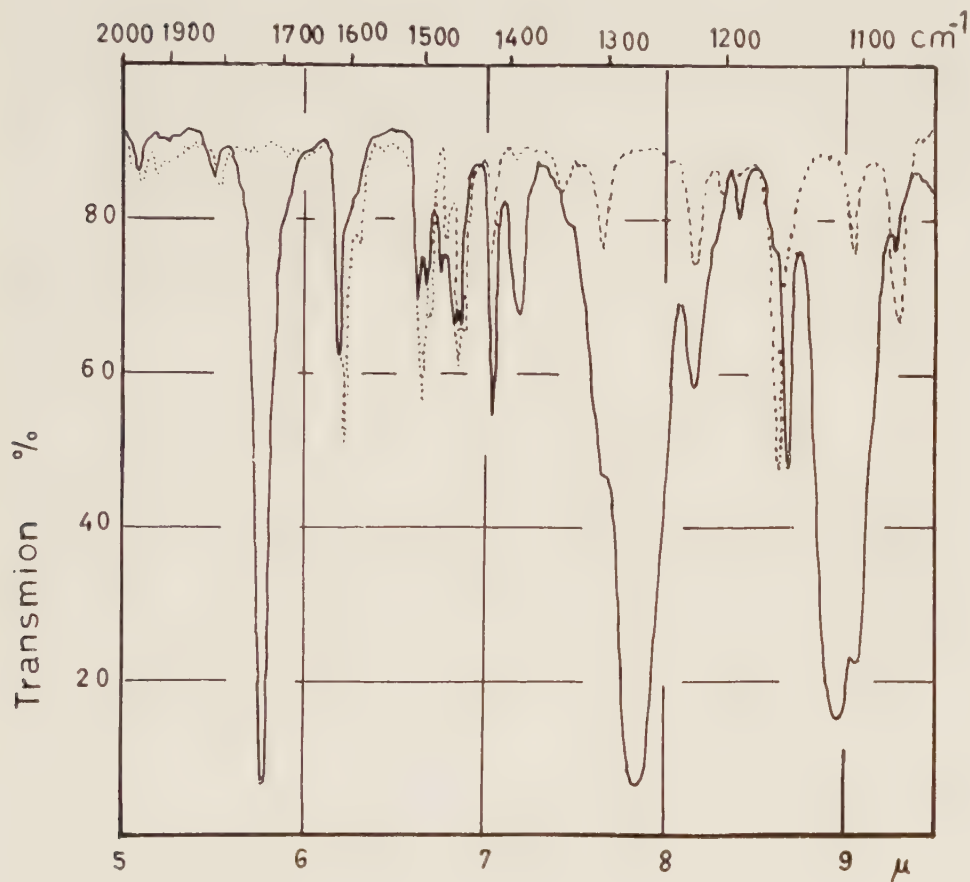


FIG. 23 — Fragment des spectres I.R. des substances III et IV (solvant CCl_4).
 » » ————— III 3,06 g pour 100 cm^3 .
 » » IV 3,41 g pour 100 cm^3

3 — Courbe d'étalonnage.

Une courbe d'étalonnage satisfaisante n'a pu être établie avec le peroxyde de p-phénylazobenzoyle. Celui-ci est, en effet, très peu soluble dans CCl_4 . La substance modèle III, beaucoup plus soluble, présente aussi l'avantage de donner dans le cas présent une image plus exacte des extrémités de chaînes.

Les spectres enregistrés pour 7 concentrations, allant de 0,228 g à 3,060 g dans 100 cm^3 de CCl_4 , ont permis de suivre la variation de l'intensité des bandes d'absorption en fonction de la concentration mise en jeu. L'intensité de l'absorption est calculée par la méthode de la ligne de base ⁽¹⁴⁾ (base line method). Dans le domaine des concentrations utilisées, les trois absorptions obéissent à la loi de Lambert-Beer (Fig. 24). La détermination quantitative des groupes terminaux est effectuée à partir de la courbe d'étalonnage établie pour 1724 cm^{-1} .

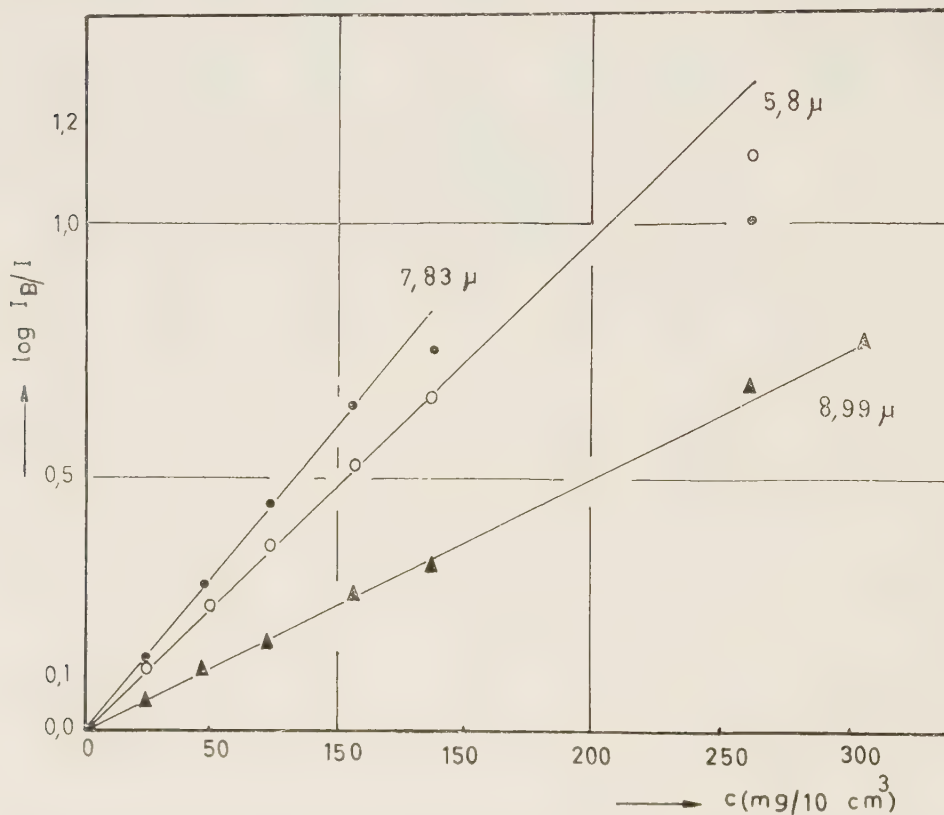


FIG. 24. — Absorption $\log I_B/I$ à 1724 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} (5.8μ , 7.83μ et 8.99μ) pour diverses concentrations de III dans CHCl_3 .

En abscisse, on a porté la concentration en groupes terminaux correspondant à la forme I — page 56.

I_B représente l'écart entre la transmission 0 % et la ligne de base. I représente l'écart entre la transmission 0 % et le sommet de la bande d'absorption.

Les concentrations varient de 0,228 à 3,06 g pour 100 cm^3 de solvant. Epaisseur de la cellule : 0,35 mm.

Les valeurs portées en abscisse indiquent la concentration des groupes terminaux correspondant à la formule I.

I_B représente l'écart entre le point de transmission nulle et la ligne de base. I correspond à l'ordonnée du sommet de la bande d'absorption. Pour chacune des fractions isolées, le composé III ne représente qu'un faible pourcentage de la chaîne de polystyrène. De façon générale, ce pourcentage diminue lorsque la masse moléculaire augmente. A côté de l'interaction entre les différentes molécules de polymère, les interactions entre le solvant et le polystyrène d'une part, le solvant et les groupes terminaux d'autre part, peuvent modifier assez sensiblement les résultats ⁽¹⁵⁾.

C'est pourquoi on a cherché à mettre en évidence l'influence du polystyrène sur l'absorption due aux groupes terminaux en enregistrant les spectres de mélanges de III et de polystyrène incolore. Ce dernier était obtenu par polymérisation thermique du styrène à 50° C. Les conditions d'enregistrement restant les mêmes, on observe une légère variation de l'absorption des solutions de III lorsqu'on y ajoute du polystyrène incolore.

Voir tableau ci-après :

TABLEAU X

I mm	I _B mm	$\log_{10} \frac{I_B}{I}$	Concentration mg/10 cm ³		Groupe terminal correspon- dant à I (mg/10 cm ³)
			III	Polystyrène	
104,5	142,8	0,1357	23,0	500	15,7
76,7	142,5	0,2683	44,2	200	30,2
51,4	143,3	0,4452	73,0	201	49,8

Calcul des bandes à 1724 cm⁻¹

Mélange polystyrène-composé III.

Solvant CCl₄ — Epaisseur de la cellule : 0,35 mm.

La figure ci-dessous traduit les résultats mentionnés dans le tableau précédent. La courbe en trait plein est retenue comme courbe d'étalonnage pour le calcul des groupes terminaux incorporés dans des chaînes de polystyrène.

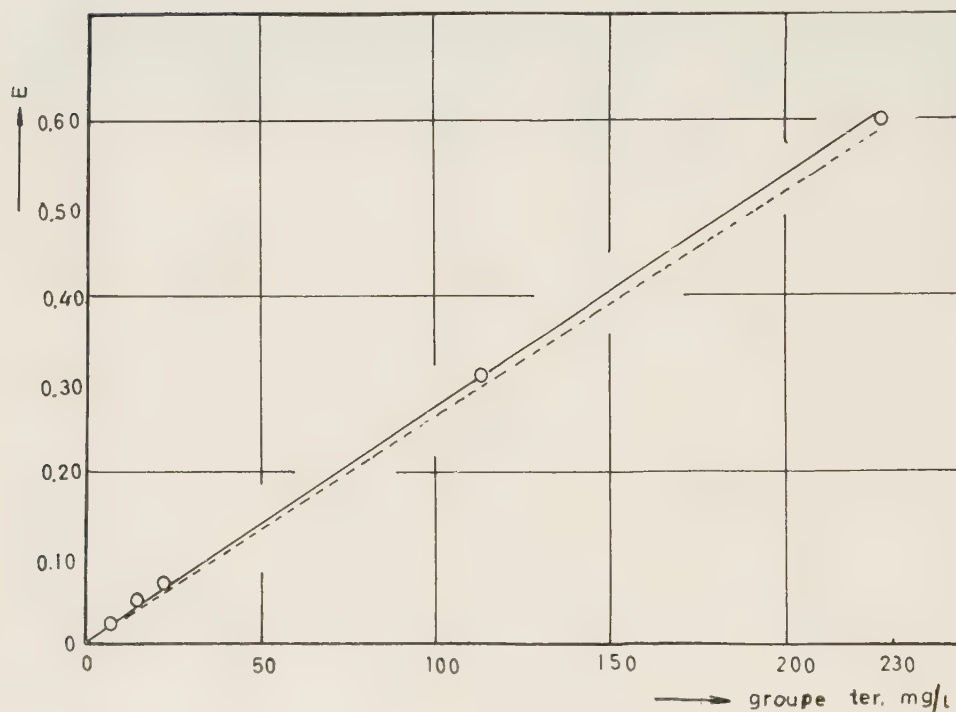


FIG. 25. — Absorption $\log I_B/I$ à 1724 cm^{-1} de mélanges constitués de III et de polystyrène incolore.

Les points représentés sur la figure correspondent respectivement à 200 mg III + 3.000 mg polystyrène, 442 mg III + 2.008 mg polystyrène et 730 mg III + 2.010 mg polystyrène pour 100 cm^3 de CCl_4 . La courbe en pointillés correspond à l'absorption des solutions en l'absence de polystyrène.

4 — Détermination quantitative des groupes terminaux par spectrographie infra-rouge.

4.1. — Calcul des bandes d'absorption des fractions de polystyrène coloré.

Le tableau ci-dessous reproduit le détail des calculs effectués d'après la méthode de la ligne de base. La dernière colonne indique la concentration en groupes terminaux (forme I) obtenue à partir de la courbe d'étalonnage à 1724 cm^{-1} .

4.2. — Essai de détermination d'une masse moléculaire par spectrophotométrie I. R.

Dans le calcul précédent, il est supposé que chaque molécule de polystyrène renferme au moins un groupe terminal. Moyennant cette hypothèse, on a déterminé la quantité de polystyrène $\bar{M}_n'$ (fraction de la chaîne de masse $\bar{M}_n$) correspondant à un groupe terminal. Si la molécule entière ne contient qu'un seul groupe terminal coloré, la quantité ainsi calculée se confond avec la masse moléculaire en nombre réelle. Si, par contre, la molécule renferme plusieurs groupes terminaux, le nombre de ces derniers est fixé par le rapport $\bar{M}_n/\bar{M}_n'$ des masses moléculaires réelle et minimale.

TABLEAU XI

Fraction	I mm	I _B mm	$\log_{10} \frac{I_B}{I}$	Groupe terminal correspondant à I (mg/10 cm^3)
10	103,8	141,0	0,1330	14,94
9	113,5	142,4	0,0985	11,06
8	121,5	142,2	0,0683	7,69
7	125,6	142,0	0,0533	6,00
6	129,0	142,2	0,0423	4,81
5	132,0	142,3	0,0326	3,69
4	133,0	142,0	0,0284	3,25
3	133,5	142,2	0,0274	3,13
1 b	136,2	145,2	0,0278	3,16
2	134,8	142,4	0,0238	2,69
1	134	141,7	0,0242	2,75
1 a	141,0	145,4	0,0123	1,5
non fractionné	127,9	141,9	0,0451	5,10

Calcul de la densité optique des fractions de polystyrène à 1724 cm^{-1}

Solvant CCl_4 — Concentration 4 g pour 100 cm^3 de solvant.

Épaisseur de la cellule : 0,35 mm.

Les masses moléculaires $\bar{M}_\eta$ calculées au moyen de l'équation établie à partir des mesures de pressions osmotiques permettent de former directement le rapport :

$$\frac{\bar{M}_\eta}{\bar{M}_n}$$

$\bar{M}_n$ étant défini par la relation $\bar{M}_n = 2 \bar{M}_n'$.

Si les chaînes de polymère renferment deux groupes colorés, le rapport $\bar{M}_\eta/\bar{M}_n$ sera égal à 1. Les résultats trouvés pour les différentes fractions sont rassemblés dans le tableau XII.

La disposition des différentes fractions suivant la concentration en groupes terminaux est identique à celle basée sur les mesures de viscosité intrinsèque si l'on excepte les fractions F 1 et F 1 b. L'obtention des fractions F 1 et F 1 b a déjà fait l'objet d'une remarque au paragraphe 6, page 29. On retrouve pratiquement ici, et pour les mêmes raisons, une anomalie du genre de celle rencontrée dans la représentation de l'extinction relative en fonction de la masse moléculaire (figure 18, page 52).

La dernière colonne du tableau XII montre la variation du rapport $\bar{M}_\eta/\bar{M}_n$. Celui-ci oscille effectivement autour de 1 pour les masses moléculaires inférieures à 70.000. Les valeurs élevées trouvées pour le polymère non fractionné et les fractions F 1 et F 1 b sont dues en grande partie à la polydispersité de ces fractions. Il y a lieu de penser que le facteur polydispersité peut avoir une

TABLEAU XII

Fraction	Groupe terminal mg I/400 mg polystyrène	$\bar{M}_\eta$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_\eta / \bar{M}_n$
10	14,94	8.500	11.700	0,7
9	11,06	18.500	15.900	1,2
8	7,69	22.400	23.100	1,0
7	6,00	30.200	29.700	1,0
6	4,81	34.600	37.200	0,9
5	3,69	48.400	48.600	1,0
4	3,25	65.800	55.200	1,2
3	3,12	92.800	57.500	1,6
1 b	3,15	102.200	56.800	1,8
2	2,68	123.900	66.900	1,8
1	2,75	149.500	65.400	2,3
1 a	1,5	195.800	120.200	1,6
non frac- tionné	5,10	63.500	35.100	1,8

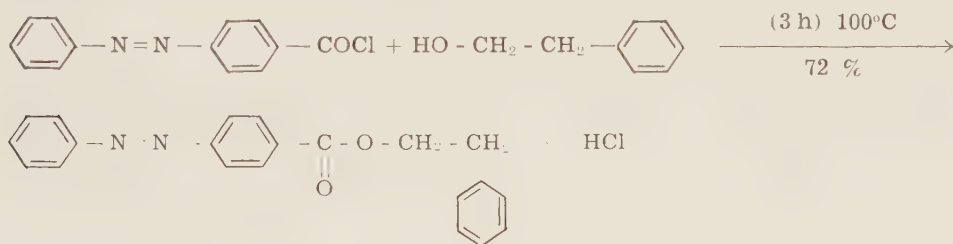
Calcul des masses moléculaires en nombre $\bar{M}_n$ et détermination quantitative des groupes terminaux par spectrographie infra-rouge.

influence sur l'ensemble des résultats et plus particulièrement sur les résultats des fractions de masse moléculaire élevée. On peut reprocher à la méthode de manquer de sensibilité lorsque la masse moléculaire augmente. Il est en effet extrêmement difficile d'opérer avec des solutions concentrées, sans éviter la formation de gels. D'un autre côté, certains phénomènes d'auto-oxydation peuvent accentuer l'absorption à $5,8\mu$. Le calcul de l'intensité de la bande carbonyle ainsi amplifiée introduit une erreur supplémentaire dans la détermination des groupes terminaux. L'hypothèse simplificatrice de départ, consistant à admettre que la totalité des extrémités de chaînes est constituée par des groupes azobenzoxo, peut également être à l'origine du rapport élevé qui a été trouvé pour les masses moléculaires supérieures à 70.000. Les résultats acquis par spectroscopie I.R. corroborent ceux des mesures colorimétriques, l'hypothèse d'une ramification des fractions de masse moléculaire élevée n'est pas totalement exclue. Un chapitre ultérieur sera consacré à l'étude du problème de la ramification dans le cas du polystyrène.

4.3. — Synthèse des substances modèles III et IV (16).

Ester β -phényl-éthane de l'acide p-azobenzoïque (III)

On fait réagir 12,2 g (0,05 mole) de chlorure d'acide 4-p-azobenzoïque ⁽¹⁷⁾ avec 12,2 g (0,1 mole) de β -phényléthanol. Le réfrigérant disposé sur le ballon est muni d'un tube de CaCl_2 pour préserver le milieu réactionnel de l'humidité de l'air. Le mélange est porté à $110-120^\circ\text{C}$ et maintenu à cette température jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acide chlorhydrique à se dégager :



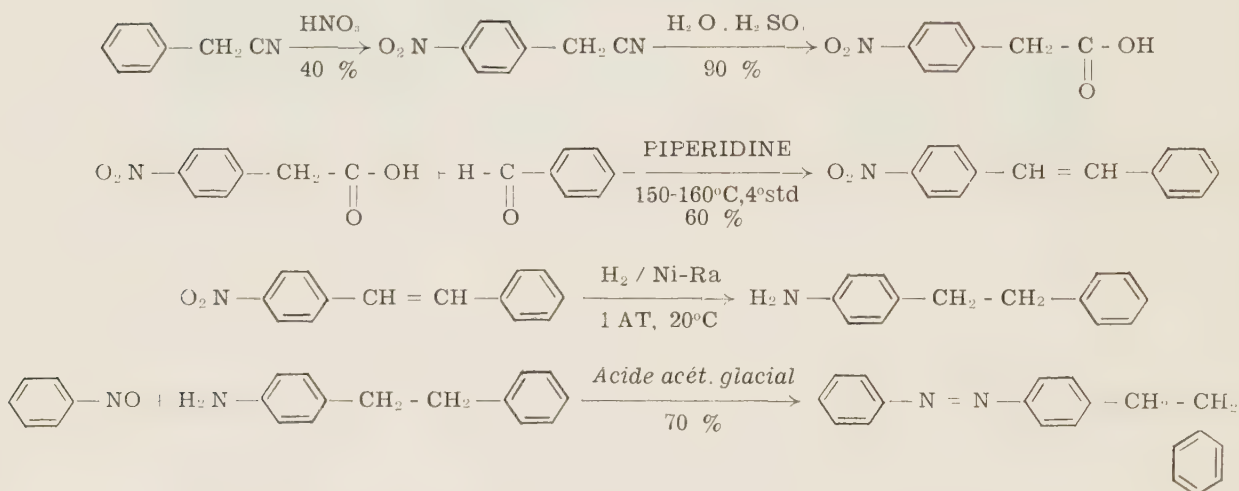
Après 3 ou 4 heures de chauffage, la réaction est terminée. Par refroidissement, le composé III cristallise sous forme d'aiguilles rouges. Après filtration, le composé est recristallisé dans l'alcool. Il se présente sous la forme d'aiguilles rouges dont le point de fusion est de $93-95^\circ\text{C}$.

Analyse	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Calc.	C	76,35	H	5,49	N	8,48
				76,35		5,44		8,29

Phényl-1 éthane-2 azobenzène (IV)

Cette synthèse a été réalisée conformément aux indications données par A. W. Baeyer et relatives à l'action sur le nitrosobenzène de certains composés aminés ⁽¹⁸⁾.

L'ensemble des réactions mises en jeu peut être représenté par le schéma suivant :



A une solution de 14,13 (0,05 mole) de p-aminophényléthyle ⁽¹⁹⁾ dans 100 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute 5,1 g (0,05 mole) de nitrosobenzène. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète. Après quelques minutes de chauffage à 60-80° C, les cristaux rouges apparaissent. On laisse reposer 24 h, puis on filtre. Le produit lavé sur le filtre avec de l'acide acétique étendu est recristallisé avec de l'alcool à 95 %. Les cristaux rouge orangé obtenus ont un point de fusion compris entre 107° et 111° C. Le rendement est de l'ordre de 70 %.

Analyse :	C ₂₆ H ₁₈ N ₂	Calc.	C	83,88	H	6,34	N	9,78
				83,81		6,38		9,93

10 — DETERMINATION DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROPHOTOMETRIE U. V.

Dans l'étude précédente, le succès de la spectrophotométrie infra-rouge était conditionné par l'intensité de la bande carbonyle du radical initiant la réaction de polymérisation. La stabilité du radical azobenzoxo diminuant lorsque la température augmente, la méthode ci-dessus ne présente un intérêt que dans le cas de polymères obtenus à basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$). Les radicaux azobenzoxo se décomposent en effet sous l'action de la température en donnant des radicaux azobenzéniques qui, finalement, peuvent jouer le rôle d'initiateurs de chaîne. Indépendamment de la température de polymérisation, et sous réserve toutefois de ne pas dépasser certaines limites critiques, tous les groupes terminaux sont caractérisés par la présence du groupe chromophore $-\text{N}=\text{N}-$, responsable de la coloration du polymère.

De façon générale, il est possible d'appliquer la spectrophotométrie U. V. à la détermination des groupes terminaux chaque fois que ces derniers présentent une bande d'absorption caractéristique dans l'U. V. Dans ces conditions, le maximum d'extinction dû aux produits de décomposition du catalyseur fixés sur les chaînes peut permettre de déterminer directement le nombre de groupes terminaux par unité de chaîne de polymère.

1 — *Enregistrement des spectres.*

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckmann, muni d'un dispositif d'enregistrement automatique. Le solvant employé est le chloroforme. La solution de polymère dans le chloroforme est placée dans l'une des cellules de mesure, tandis que l'autre cellule est remplie de solvant pur. Afin de pouvoir directement comparer les extinctions des différentes fractions, les enregistrements sont tous effectués dans les mêmes conditions. La concentration des solutions en polymère est de 1.10^{-3} g/cm^3 . Les figures 26 et 27 reproduisent les spectres dans l'U. V. des fractions du polystyrène polymérisé en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyl. On constate que l'extinction varie régulièrement avec le numéro d'ordre des fractions. Il est intéressant de remarquer que cette variation correspond à celle obtenue au moyen des mesures de viscosité.

Les spectres de la figure 28, relatifs à un polystyrène coloré et à un polystyrène non coloré, font particulièrement ressortir l'absorption due aux groupes terminaux fixés sur les chaînes de polymère. Le polystyrène coloré présente un maximum d'extinction vers $326\text{ m}\mu$, tandis que le polymère obtenu dans les mêmes conditions en polymérisant le styrène avec le peroxyde de benzoyl, ne manifeste pratiquement aucune absorption à cette longueur d'onde. La bande d'absorption située à $269\text{ m}\mu$ est caractéristique du polystyrène.

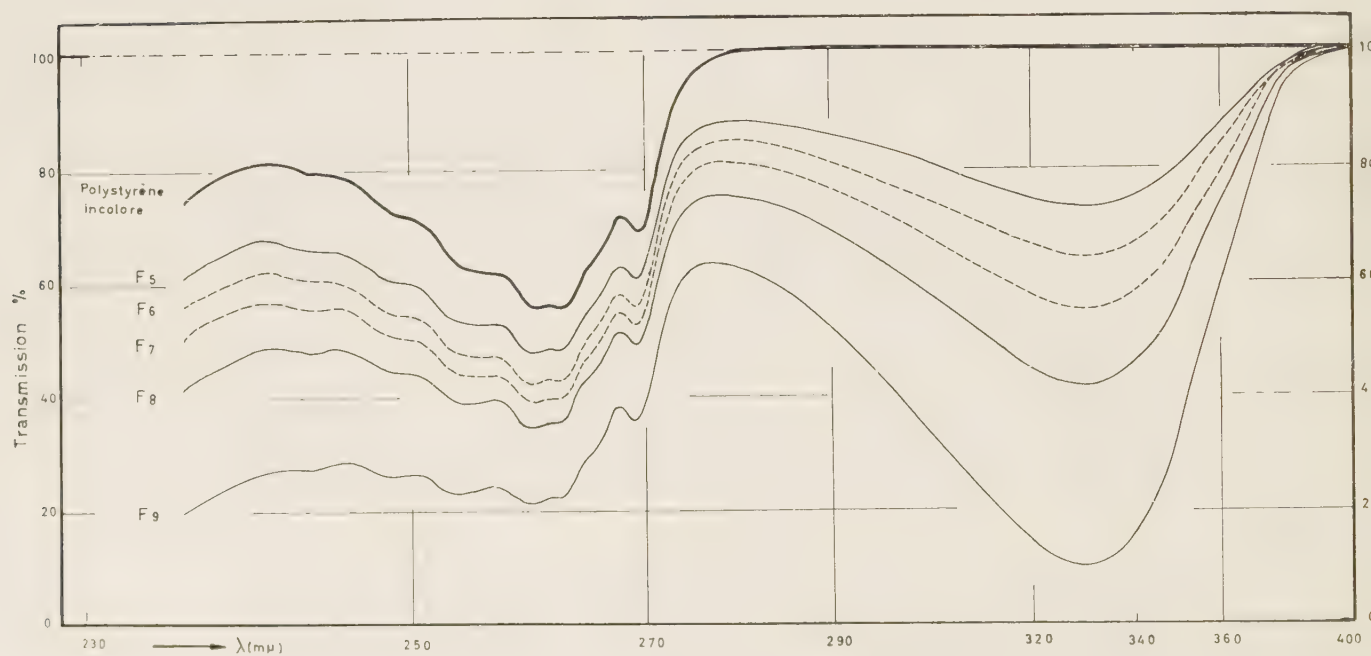
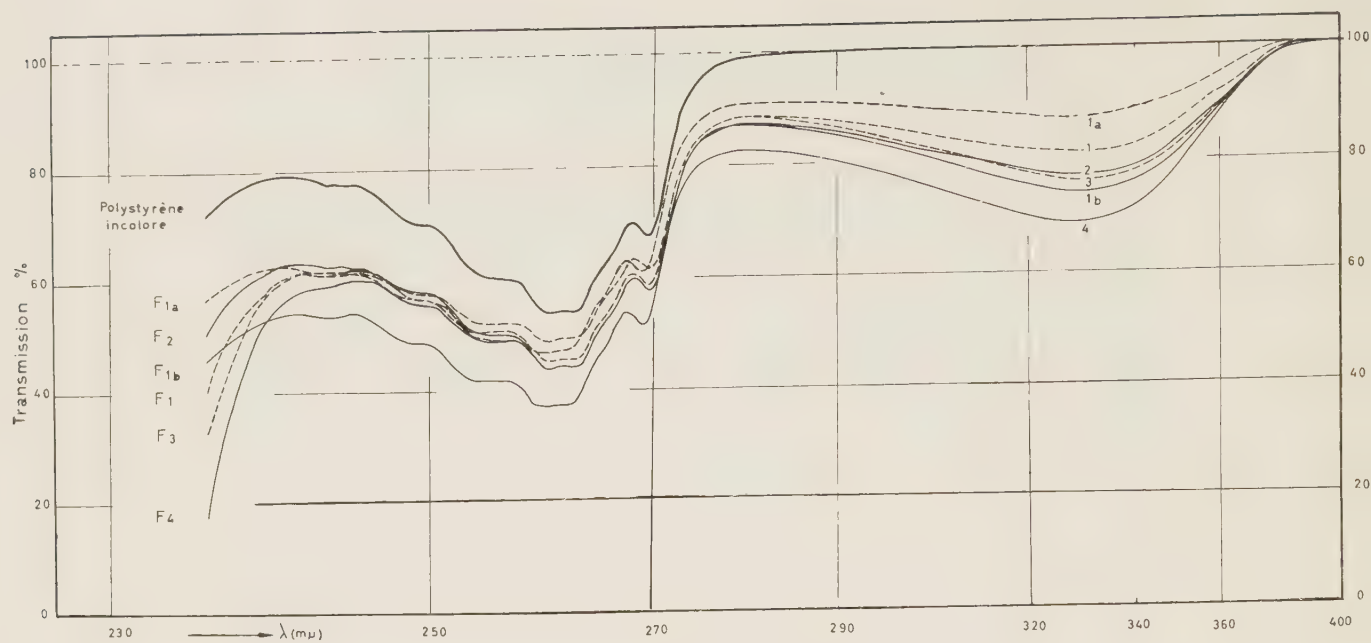


FIG. 26 et 27. — Spectres U.V. des fractions de polystyrène coloré. — Solvant : chloroforme.

$d = 0,2 \text{ cm.} \quad c = 1.10^{-3} \text{ g/cm}^3.$

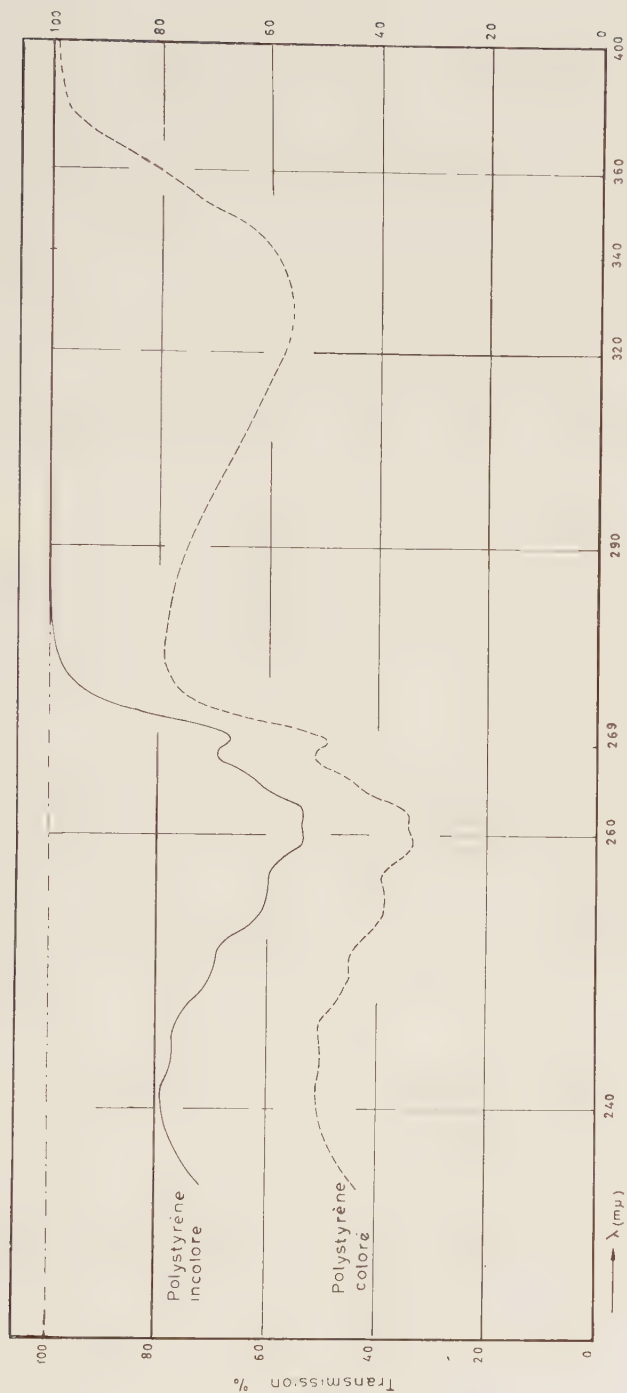


FIG. 28. — Spectres U. V. de polystyrène incolore, polymérisé en présence de peroxyde de benzoyle, et de polystyrène coloré polymérisé en présence de peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle. — Solvant : chloroforme.
 $d = 0,2 \text{ cm}$ — $c = 1,10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

2 — Courbe d'étalonnage.

Les substances modèles III et IV utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage en spectroscopie I.R. peuvent également s'appliquer à cette étude. Une première courbe d'étalonnage a été réalisée avec l'ester β -phényl-éthane de l'acide p-azobenzoïque ⁽¹⁶⁾. Ce procédé comportant une certaine analogie avec celui utilisé en spectrophotométrie I.R., il ne nous a pas semblé utile de lui consacrer ici de plus amples développements. Nous avons jugé préférable de détailler les résultats obtenus à partir d'une courbe d'étalonnage établie directement avec le peroxyde de p-phénylazobenzoyl. Celui-ci présente en effet en solution dans le chloroforme une bande d'absorption très intense à 326 m μ . En mettant à profit cette caractéristique, il a été possible, tout en restant dans les limites de solubilité du peroxyde, d'établir une relation entre la densité optique et la concentration des solutions en catalyseur.

La figure 29 représente les spectres U.V. de trois solutions de peroxyde de p-phénylazobenzoyl dans le chloroforme, les concentrations respectives de ces solutions étant 0,9 — 1,6 — 2,6 . 10⁻⁵ g/cm³.

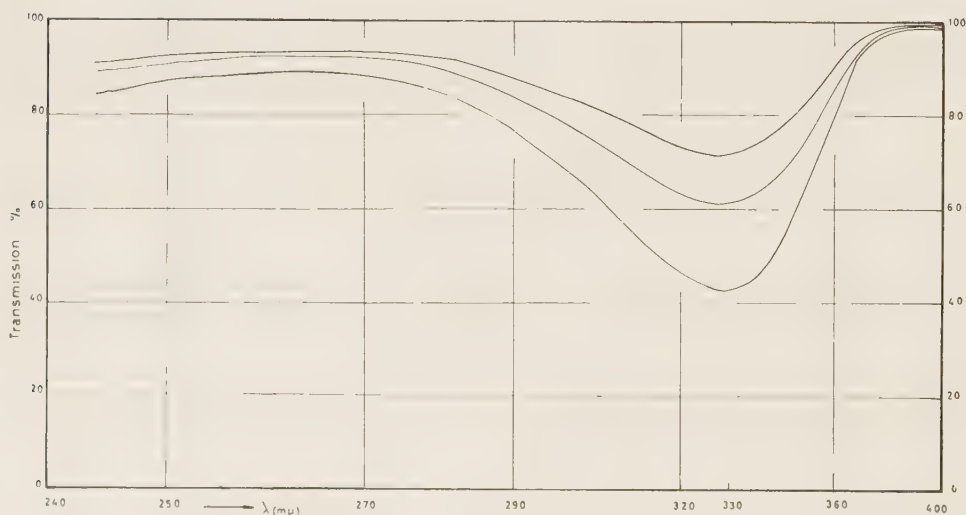


FIG. 29. — Spectres U.V. de trois solutions de peroxyde de p-phénylazobenzoyl dans le chloroforme
 $d = 0,2 \text{ cm.}$

La courbe 1 de la figure 30 traduit la variation de la densité optique en fonction de la concentration en peroxyde ($\lambda = 326 \text{ m}\mu$ — $d = 0,2 \text{ cm}$).

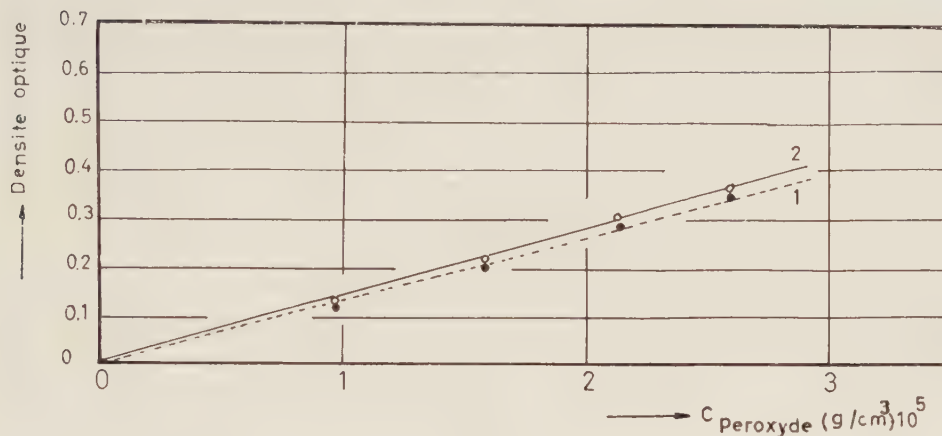


FIG. 30. — Variation de la densité optique en fonction de la concentration en catalyseur.

$\lambda = 326 \text{ m}\mu$ — Solvant : chloroforme — $d = 0,2 \text{ cm}$

Courbe 1 : catalyseur seul.

Courbe 2 : catalyseur + polystyrène incolore (2 g/l).

L'addition de polystyrène (2 g/l) aux solutions précédentes de catalyseur entraînant une légère augmentation de la densité optique (courbe 2), il semble plus indiqué de retenir cette deuxième courbe comme courbe d'étalonnage pour la détermination quantitative des groupes terminaux dans le polystyrène coloré.

L'étude de la variation de l'extinction du polystyrène coloré en fonction de sa concentration a , d'autre part, permis de vérifier la loi de Lambert-Beer à $326 \text{ m}\mu$.

3 — Détermination des groupes terminaux par spectrophotométrie U. V.

Les hypothèses relatives au calcul des groupes terminaux par colorimétrie et spectroscopie I.R. restent valables dans le cas d'une détermination quantitative par spectrophotométrie U.V. On admet que la plupart des molécules de polystyrène renferment au moins un groupe terminal coloré. Moyennant ces hypothèses, on définit une masse moléculaire $\bar{M}_n$ qui peut être comparée à la masse moléculaire $\bar{M}_\eta$ obtenue en utilisant l'équation reliant la masse moléculaire à l'indice de viscosité ; la masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ calculée pour les différentes fractions à partir des mesures d'extinction est indiquée dans la quatrième colonne du tableau XIII de la page suivante.

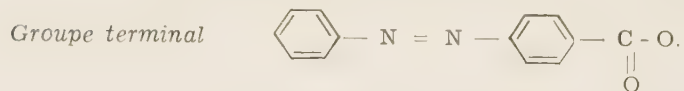
Pour l'ensemble des fractions ayant une masse inférieure à 120.000, le rapport $\bar{M}_\eta/\bar{M}_n$ reste très voisin de 1 si l'on excepte la fraction 9. Ces résultats confirment l'hypothèse de deux groupes terminaux pour les chaînes ayant une masse moléculaire inférieure à 120.000.

Afin de pouvoir les comparer, nous avons consigné dans le tableau XIV, page 67, les résultats des déterminations des groupes terminaux obtenus respectivement par colorimétrie, spectrophotométrie I.R. et U.V.

TABLEAU XIII

Fraction	$\log. \frac{I_0}{I}$	Groupe terminal g/cm ³ . 10 ⁵	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (U. V.)	$\bar{M}_\eta / \bar{M}_n$ (U. V.)
Fo	0,267	7,12	40	1,5
F 1	0,083	0,58	78	1,9
F 2	0,109	0,64	70	1,7
F 3	0,112	0,68	66	1,4
F 4	0,127	0,88	51	1,3
F 5	0,145	1,00	45	1,0
F 6	0,200	1,38	31,5	1,1
F 7	0,267	1,80	25	1,2
F 8	0,387	2,64	17	1,3
F 9	1,045	7,00	6,5	2,8
F 10	—	—	—	—
F 1 a	0,060	0,42	107	1,8
F 1 b	0,167	1,15	39	2,6

Absorption à 326 m_μ des fractions de polystyrène coloré.



$\bar{M}_n$ masse moléculaire moyenne en nombre, déterminée à partir des mesures d'absorption et calculée sur la base de deux groupes terminaux par molécule de polymère.

TABLEAU XIV

Fractions	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$(\bar{M}_\eta / \bar{M}_n)$ Col.	$(\bar{M}_\eta / \bar{M}_n)$ I. R.	$(\bar{M}_\eta / \bar{M}_n)$ U. V.
F 10	8,5	1,5	0,7	—
F 9	18,5	1,7	1,2	2,8
F 8	22,4	1,4	1,0	1,3
F 7	30,2	1,3	1,0	1,2
F 6	34,6	1,3	0,9	1,1
F 5	48,4	1,4	1,0	1,0
F 4	65,8	1,7	1,2	1,3
F 3	92,8	2,1	1,6	1,4
F 1 b	102,2	2,8	1,8	2,6
F 2	121,9	2,4	1,8	1,7
F 1	149,5	2,5	2,3	1,9
F 1 a	195,8	2,9	1,6	1,8
Polymère non fractionné	63,3	1,9	1,8	1,5

Comparaison des rapports $\bar{M}_\eta/\bar{M}_n$ obtenus respectivement par colorimétrie, spectrophotométrie I. R. et spectrophotométrie U. V., dans le cas d'un polystyrène coloré :

$\bar{M}_\eta$ = masse moléculaire déterminée à partir de la relation $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$, établie à partir des mesures de pression osmotique.

$\bar{M}_n$ = masse moléculaire moyenne en nombre, calculée sur la base de deux groupes terminaux par molécule de polystyrène.

DEUXIÈME PARTIE

POLYMÉRISATION DU MÉTHACRYLATE
DE MÉTHYLE EN PRÉSENCE DU
PÉROXYDE DE *p*-PHÉNYLAZOBENZOYLE

INTRODUCTION

La présence de deux groupes terminaux par molécule de polystyrène conduit à admettre que la réaction de terminaison intervient essentiellement par combinaison de deux chaînes en croissance. La polymérisation du styrène étant considérée comme l'une des plus simples, on peut se demander si la méthode de détermination des groupes terminaux par colorimétrie peut être appliquée avec succès à d'autres composés vinyliques. Bien qu'il ne rentre pas dans le cadre de ce travail d'étudier la polymérisation de plusieurs composés vinyliques avec le catalyseur coloré précédent, nous avons pensé qu'il serait intéressant de comparer les résultats obtenus dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle avec ceux obtenus dans le cas du polystyrène.

2 — PURIFICATION DU MONOMERE

Le méthacrylate de méthyle utilisé est stabilisé à l'hydroquinone. Pour éliminer le stabilisant, on traite plusieurs fois le monomère avec de la soude 2 N, puis avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le monomère est ensuite lavé avec de l'eau bi-distillée, puis séché avec du sulfate de sodium anhydre. Après filtration sur verre fritté, le méthacrylate de méthyle est distillé sous vide et sous courant d'azote. Afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés susceptibles de modifier le mécanisme de la polymérisation et par suite la répartition des masses moléculaires, le monomère est soumis à une seconde purification. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et sous courant d'azote, le méthacrylate de méthyle est porté à ébullition en présence de 0,1 % de peroxyde de benzoyle ⁽²⁰⁾. La majorité des impuretés présentes seraient retenues par le polymère formé au cours de cette prépolymérisation. Après une demi-heure de chauffage à l'ébullition, le monomère est à nouveau distillé sous vide et sous courant d'azote. Le méthacrylate de méthyle ainsi purifié est directement recueilli dans le ballon de polymérisation contenant le catalyseur. Lorsque la quantité de monomère recueillie est suffisante, le ballon est scellé sous une faible atmosphère d'azote.

3 — POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE EN PRESENCE DE PEROXYDE DE p-PHENYLAZOBENZOYLE

Les conditions de polymérisation des deux échantillons de méthacrylate de méthyle retenus pour cette étude sont rassemblées dans le tableau XV ci-dessous :

TABLEAU XV

Polymérisation	Monomère (g)	Peroxyde (g)	Température (°C)	Durée (mn)	Conversion (%)
II	44	0,38	60	300	18
VI	40	1,25	100	50	19

Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle.

La purification du polymère s'accompagnant d'une perte assez importante de celui-ci, les résultats de la dernière colonne ne sont donnés qu'à titre d'indication. Le peroxyde de p-phénylazobenzoyl étant peu soluble dans le méthacrylate de méthyle, le mélange réactionnel est homogénéisé par agitation magnétique pendant la polymérisation.

Au bout des laps de temps choisis, les ballons de polymérisation sont rapidement refroidis à -20°C , afin de stopper la réaction.

4 — PURIFICATION DU POLYMERE PAR PASSAGE SUR UNE COLONNE D'ALUMINE BASIQUE

Pour séparer le polymère du reste de catalyseur ou de ses produits de décomposition, nous avons utilisé la méthode expérimentée lors de la polymérisation du styrène en présence de ce même catalyseur.

Le polymère est mis en solution en brisant le ballon dans un bécher contenant 800 cm³ de benzène. Une première purification est effectuée par passage, sur une colonne d'alumine de 8 cm de long et de 2 cm de diamètre, de la solution toluénique contenant le polymère, le monomère, le catalyseur non utilisé et ses divers produits de décomposition. Au cours de ce passage, la majeure partie du catalyseur est adsorbée par la colonne d'alumine. La solution de polymère recueillie est alors soumise à une nouvelle purification par passage sur une deuxième colonne d'alumine de 20 cm de long. Après passage à travers la colonne, le polymère est précipité dans l'éther de pétrole (point d'ébullition 70-75° C). Pour éliminer les dernières traces de catalyseur, le polymère est soumis à 5 précipitations successives. Des mesures colorimétriques effectuées à 450 m μ , après chaque précipitation, montrent que la coloration du polymère purifié reste constante. Un test effectué parallèlement à partir d'une solution, dans le benzène, de polyméthacrylate de méthyle non coloré auquel on a ajouté du peroxyde de p-phénylazobenzoyl, permet de s'assurer de l'efficacité de la méthode de séparation. Au cours du passage à travers la colonne, le peroxyde qui est adsorbé par l'alumine reste à la partie supérieure de la colonne. Quant aux produits de décomposition du peroxyde qui ne sont pas retenus par la colonne, ils sont éliminés lors de la précipitation du polymère.

Ainsi, au cours de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyl, certains produits de décomposition de ce dernier se fixent sur les chaînes de polymère par des liaisons de covalence. La décomposition thermique du peroxyde fournit des radicaux qui, en venant s'additionner à des molécules de monomère, développent la réaction de polymérisation.

5 — FRACTIONNEMENT DES POLYMERES

Les deux échantillons de polyméthacrylate de méthyle sont fractionnés par précipitation. Le fractionnement est réalisé à partir de solutions diluées de polyméthacrylate de méthyle dans le benzène ($C = 0,3\%$). L'agent de précipitation est le méthanol. On ajoute celui-ci à la solution benzénique jusqu'à l'apparition du point de trouble. On réchauffe la solution trouble obtenue, jusqu'à 45-50° C, tout en agitant de façon à réaliser une répartition homogène

du précipitant dans la solution. L'agitation et le chauffage sont supprimés lorsque la solution est devenue très claire. La température de la solution est alors ramenée de 45-50° C à 20° C par refroidissement très lent (24 h). Le trouble se reforme au cours du refroidissement, et la fraction de polymère ainsi précipitée se rassemble à la partie inférieure de l'appareil sous forme de coacervat.

La figure 31 schématise l'appareil de fractionnement utilisé :

M = moteur — R = robinet — E = enveloppe thermostatée
A et S = liaisons avec le thermostat

Le fractionnement du polyméthacrylate de méthyle polymérisé à 60° C s'est révélé extrêmement difficile. Le polymère présente en effet une forte tendance à adhérer aux parois de l'appareil. Le second échantillon a pu être fractionné dans de meilleures conditions, la viscosité du polyméthacrylate de méthyle VI étant beaucoup plus faible que celle du polyméthacrylate de méthyle II. Les pourcentages des fractions obtenues pour les deux polymères sont réunis dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Polyméthacrylate de méthyle II			Polyméthacrylate de méthyle VI		
Fraction	Poids g	%	Fraction	Poids g	%
1	0,277	9,33	1	0,071	7,1
2	0,374	12,40	2	0,060	6,0
3	0,283	9,45	3	0,055	5,5
4	0,212	7,07	4	0,226	22,6
5	0,175	5,83	5	0,128	12,8
6	0,196	5,31	6	0,145	14,5
7	0,365	12,17	7	0,097	9,7
8	0,267	8,90	8	0,108	10,8
9	0,213	7,10	9		
10	0,162	5,40			
Total	2,502	83,96	Total	0,892	89,2
Perte	0,498	16,04	Perte	0,108	10,8
Concentration initiale 3 g de polymère dans 1.000 cm ³ de benzène.			Concentration initiale 1 g de polymère dans 350 cm ³ de benzène.		

Fractionnement par précipitation des deux échantillons de polyméthacrylate de méthyle.

Solvant : benzène — Précipitant : méthanol.

Les courbes de la figure 32 représentent les courbes intégrales de répartition pondérale des masses suivant la méthode de Schulz-Dinglinger ⁽²¹⁾. Le pourcentage de chaque fraction *i* est calculé sur le poids de polymère recueilli au terme du fractionnement. On admet le principe de l'équipartition des pertes pour l'ensemble des fractions. Les détails des calculs relatifs à ces deux courbes sont rassemblés dans le tableau de la page 79.

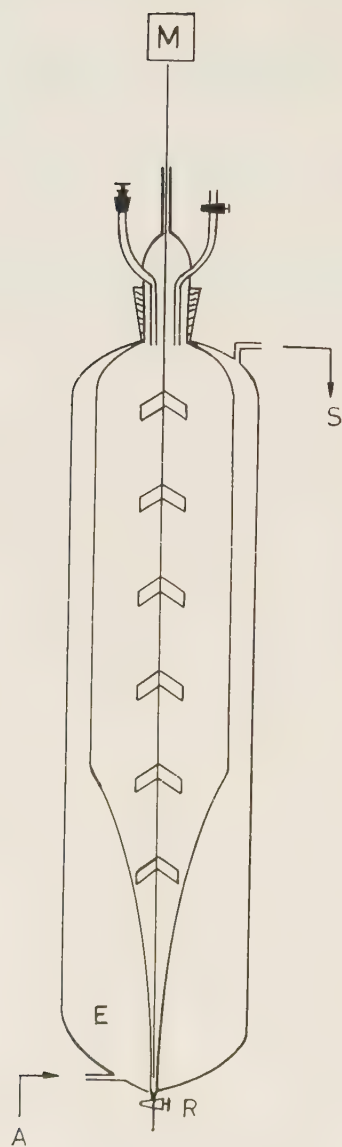


FIGURE 31
Schéma de l'appareil
de fractionnement.

TABLEAU XVII

Polyméthacrylate de méthyle II			Polyméthacrylate de méthyle VI		
N° des fractions	%	I (Pi)	N° des fractions	%	I (Pi)
10	6,48	3,24			
9	8,52	10,74			
8	10,12	20,04	8	12,24	6,12
7	14,60	32,98	7	10,89	17,68
6	7,84	44,10	6	16,40	31,37
5	7,00	51,62	5	14,38	46,76
4	8,48	59,46	4	25,40	66,65
3	12,32	69,36	3	6,27	82,48
2	15,00	81,43	2	6,32	88,78
1	11,07	94,45	1	8,16	96,12

Calculs relatifs aux courbes caractéristiques de la figure 32.

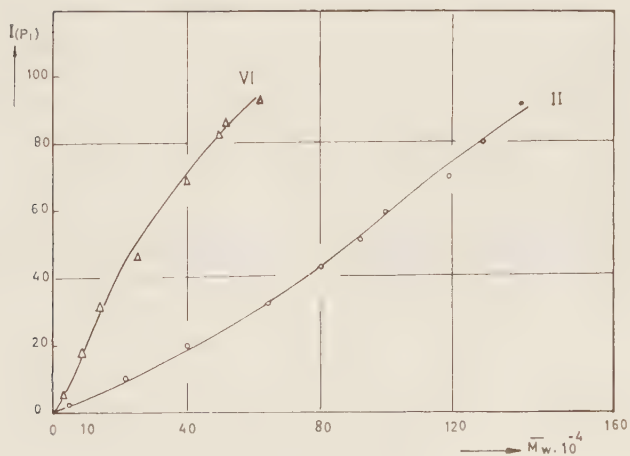


FIG. 32. — Caractéristiques intégrales de distribution pondérale des masses.

6 — DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

Les masses moléculaires sont déterminées à partir des viscosités intrinsèques mesurées dans le benzène à 20° C. Pour l'évaluation de la masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$, on a fait appel à la courbe, reliant l'indice de viscosité $[\eta]$ à la masse moléculaire, établie par G. Meyerhoff ⁽²²⁾.

Les indices de viscosité et masses moléculaires moyennes en poids $\bar{M}_w$ des différentes fractions sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XVIII

Polyméthacrylate de méthyle II			Polyméthacrylate de méthyle VI		
Fraction	$[\eta]$ g/cm ³	$\bar{M}_w$ 10 ⁻⁴	Fraction	$[\eta]$ g/cm ³	$\bar{M}_w$ 10 ³
* F 0	206	95	* F 0	56	180
F 1	300	140	F 1	146	620
F 2	280	130	F 2	134	510
F 3	269	120	F 3	122	500
F 4	236	100	F 4	101,5	420
F 5	200	93	F 5	74,4	260
F 6	174	80	F 6	41,4	120
F 7	150	65	F 7	31,5	85
F 8	108	40	F 8	17,4	37
F 9	66	22	F 9	—	—
F 10	22	5	F 10	—	—

* Polymère non fractionné.

Indices de viscosité intrinsèque et masses moléculaires déterminées au moyen de la courbe établie par G. Meyerhoff ⁽²²⁾.

Les viscosités spécifiques sont mesurées pour des concentrations variant de $2 \cdot 10^{-3}$ à $10 \cdot 10^{-3}$ g/cm³.

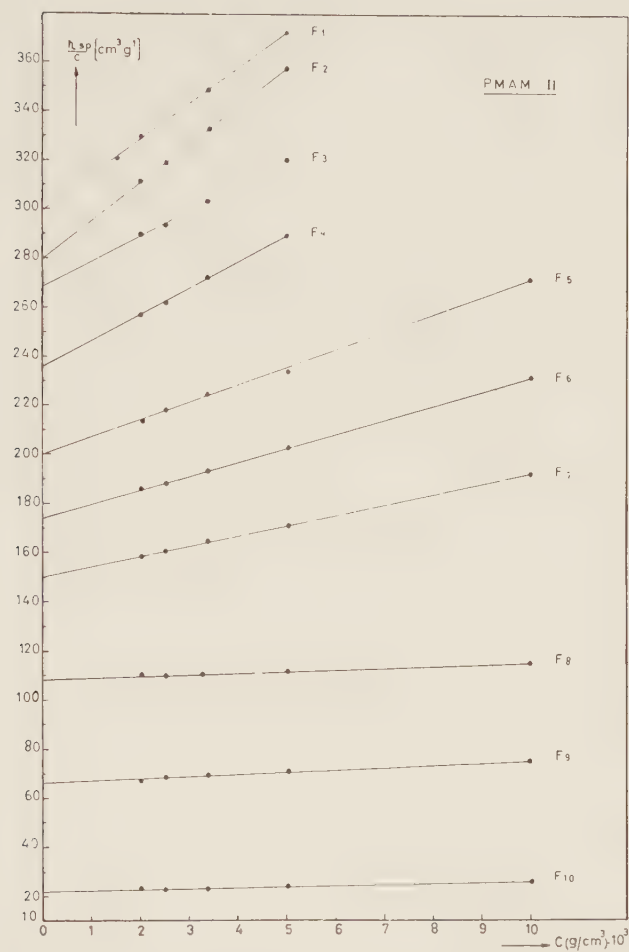


FIG. 33. - Détermination des viscosités intrinsèques des fractions de polyméthacrylate de méthyle (II) dans le benzène à $20^\circ \text{C} \pm 0,02$.

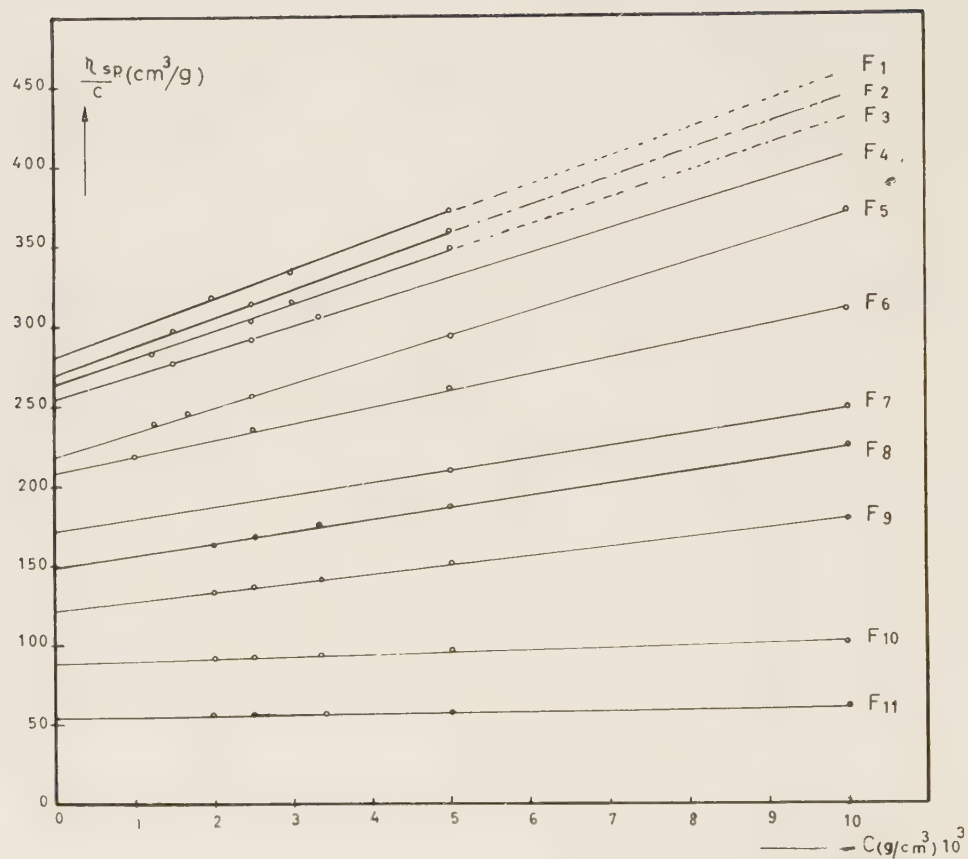


FIG. 34. - Détermination des viscosités intrinsèques des fractions de polyméthacrylate de méthyle (VI) dans le benzène à $20^\circ \text{C} \pm 0,02$.

7 — DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR COLORIMETRIE

Les groupes terminaux incorporés dans les chaînes de polyméthacrylate de méthyle présentent, comme dans le cas du polystyrène, deux maxima d'extinction très nets situés l'un à 450 m μ , l'autre à 326 m μ . C'est en utilisant au mieux ces propriétés que l'on a cherché ici à déterminer quantitativement le nombre de groupes terminaux par unité de chaîne de polymère.

La détermination des groupes terminaux par colorimétrie est effectuée à partir de la courbe d'étalonnage de la figure 35, établie à la longueur d'onde $\lambda = 450$ m μ . On mesure l'extinction des solutions benzéniques des différentes fractions isolées ($C = 10$ g/l, $d = 1$ cm, $\lambda = 450$ m μ).

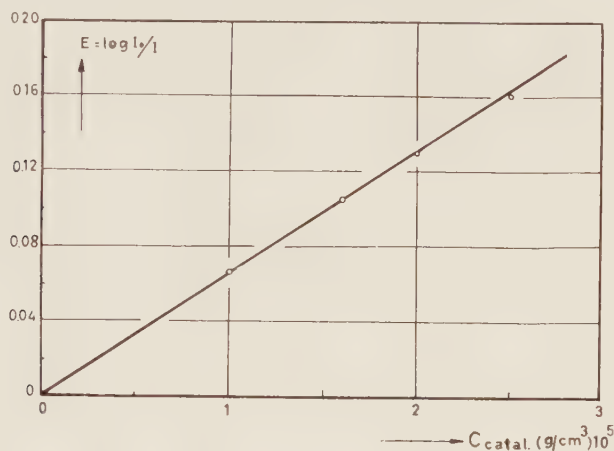


FIG. 35. - Courbe d'étalonnage : Variation de l'extinction en fonction de la concentration du catalyseur
 $\lambda = 450$ m μ — $d = 2$ cm
Solvant : benzène.

Pour compenser l'absorption due au polymère, on a introduit dans la cuve de référence une solution benzénique incolore de polyméthacrylate de méthyle. Ce dernier polymère était polymérisé en masse en l'absence de catalyseur. Les résultats des mesures sont rapportés dans les tableaux XIX et XX.

La masse moléculaire minimale $\bar{M}_n'$ correspondant à la quantité de polymère engendré par un centre initiateur au cours de la réaction de propagation est calculée à partir de la teneur de chaque fraction en groupes terminaux. On admet que la polymérisation de chacune des molécules de polyméthacrylate de méthyle est amorcée par un radical coloré.

En désignant par Z le nombre de groupes colorés par chaîne de polyméthacrylate de méthyle et U la polydispersité des diverses fractions, on peut écrire :

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n'} = ZU$$

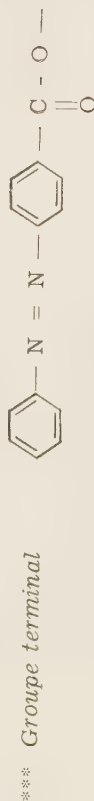
TABLEAU XIX

Fraction	F 0 *	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10
E **	0,134	0,028	0,021	0,014	0,026	0,020	0,024	0,026	0,036	0,080	—
C (gr. ter. *** pour 100 g de polymère)	0,24	0,053	0,042	0,028	0,048	0,038	0,044	0,050	0,068	0,122	—
$\bar{M}_n'$	93.850	414.630	533.920	804.428	469.250	592.370	592.370	450.480	331.250	184.620	—
$\bar{M}_w 10^{-3}$	950	1.410	1.310	1.200	1.000	930	930	650	400	220	5
$\bar{M}_w / \bar{M}_n'$	10	3,4	2,4	1,3	2,1	1,5	1,5	1,5	1,2	1,2	—

Détermination colorimétrique de la masse moléculaire minimale $\bar{M}_n'$ et du rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_n'$ des différentes fractions d'un polyméthacrylate de méthyle polymérisé à 60° C en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle (polyméthacrylate de méthyle II).

* Polymère non fractionné.

** Mesure colorimétrique effectuée à 450 $m\mu$ — C = 10 g/l — d = 1 cm — solvant : benzène (spectrophotomètre Zeiss PM₁ Q II).



$\bar{M}_n'$ calculé sur la base d'un groupe terminal.

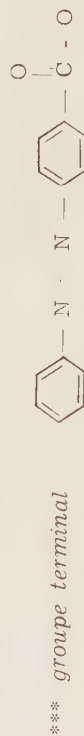
$\bar{M}_w$ masse moléculaire moyenne en poids.

TABLEAU XX

Numéro des fractions	F 0 *	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	R
E **	0,385	0,085	0,105	0,120	0,11	0,20	0,315	0,522	1,02	—
C *** groupe terminal pour 100 g polymère	0,61	0,065	0,074	0,070	0,077	0,110	0,140	0,42	0,65	—
$\bar{M}_n'$ 10 ⁻³	38	346	280	321	285	175	117	53,6	34	—
$\bar{M}_w$ 10 ⁻³	180	620	560	500	420	260	120	85	35	—
$\bar{M}_w / \bar{M}_n' = ZU$	4,7	1,8	2,0	1,5	1,4	1,4	1,0	1,5	1,1	—

Détermination calorimétrique de la masse moléculaire minimale $\bar{M}_n'$ et du rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_n'$ des différentes fractions d'un polyméthacrylate de méthyle polymérisé à 100°C en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle (polyméthacrylate de méthyle VI).

* Polymère non fractionné.



** Extinction mesurée à 450 m μ — C = 10 g/l — d = 1 cm — solvant : benzène
spectrophotomètre Zeiss PM₄ Q II

$\bar{M}_n'$ calculé sur la base d'un groupe terminal.

$\bar{M}_w$ masse moléculaire moyenne en poids.

Le facteur polydispersité n'étant pas connu, le nombre Z de groupes terminaux par molécule de polymère ne peut être déterminé qu'en calculant par pression osmotique, pour chaque fraction, la masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$.

Les rapports $\bar{M}_w / \bar{M}_n$, concernant les fractions des échantillons de polyméthacrylate de méthyle II et VI, sont rapportés dans les tableaux XIX et XX.

8 — DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROPHOTOMETRIE U. V.

Dans le but de contrôler les résultats obtenus par colorimétrie à $450 \text{ m}\mu$, de nouvelles mesures d'extinction ont été effectuées à $326 \text{ m}\mu$. La présence d'un maximum d'absorption très net à cette longueur d'onde offre la possibilité de confirmer ou infirmer certains résultats.

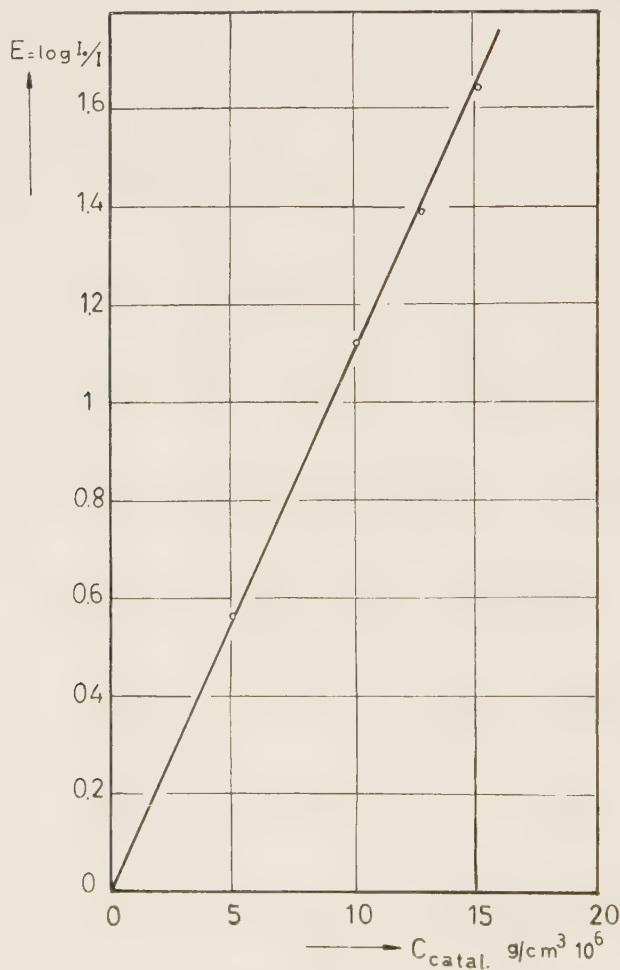
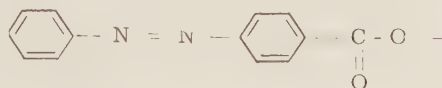


FIG. 36. — Courbe d'étalonnage pour la détermination quantitative des groupes terminaux, par spectrophotométrie U.V.
Solvant : chloroforme — $\lambda = 326 \text{ m}\mu$.

Les groupes terminaux incorporés dans les chaînes de polymère étant supposés de même nature que ceux fixés sur les chaînes de polystyrène, c'est-à-dire essentiellement constitués de groupes azobenzoxo :



la courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination est établie directement à partir de solutions de peroxyde de p-phénylazobenzoyl dans le chloroforme.

Les mesures d'extinction sont effectuées sur les solutions de polymère dans le chloroforme. Pour compenser l'absorption due au polymère, une solution de polyméthacrylate de méthyle incolore est introduite dans la cellule de référence ; les concentrations en polymère sont identiques dans les deux cellules et les masses moléculaires du même ordre de grandeur.

Les détails des mesures et des calculs pour les deux polymères étudiés sont rassemblés dans les tableaux XXI et XXII.

Les résultats obtenus par colorimétrie et spectrophotométrie sont groupés dans le tableau XXIII.

En admettant que la polydispersité U soit légèrement supérieure à l'unité, Z aura pour l'ensemble des fractions de polyméthacrylate de méthyle VI une valeur voisine de 1. La réaction de terminaison dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le catalyseur coloré n'interviendrait donc pas par combinaison de deux chaînes en croissance, mais par dismutation. Tandis que dans le cas du polystyrène, le rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ était égal ou supérieur à 2, ce même rapport varie entre 1 et 2 pour l'ensemble des fractions de polyméthacrylate de méthyle VI. Seules les fractions 1 et 2 du polyméthacrylate de méthyle II font exception à cette règle.

TABLEAU XXI

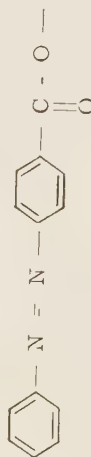
N° des fractions	F 0 *	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10
[C] Polymère	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
E **	0,960	0,252	0,180	0,135	0,210	0,145	0,188	0,208	0,262	0,438	1,86
Teneur en peroxyde (g/l)	0,091	0,002	0,0077	0,0012	0,00199	0,0013	0,0018	0,00195	0,0025	0,045	0,152
C *** gr. ter. pour 100 g de polymère	0,21	0,065	0,043	0,030	0,050	0,032	0,045	0,049	0,65	0,11	0,35
$\bar{M}_n'$	107.250	346.310	523.920	750.800	450.480	703.870	500.500	459.670	346.520	20.476	64.350
$\bar{M}_w$ 10 ⁻³	950	1.410	1.350	1.210	1.000	930	800	650	400	220	50
$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n'}$ = ZU	8,8	3,3	2,4	1,3	2,2	1,3	1,6	1,4	1,1	1,1	1,7

Détermination par spectroscopie U.V. de la masse moléculaire minimale $\bar{M}_n'$ et du rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_n'$ pour les différentes fractions du polyméthacrylate de méthyle polymérisé à 60° C en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle (polyméthacrylate de méthyle II).

* Polymère non fractionné.

** Mesures d'extinction effectuées avec un spectrophotomètre Zeiss PM₄ Q II.

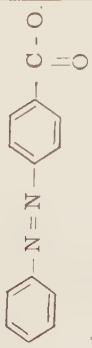
*** Groupe terminal



$\bar{M}_n'$ calculé sur la base d'un groupe terminal.

$\bar{M}_w$ masse moléculaire moyenne en poids.

TABLEAU XXII

Fraction	F 0 *	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	R
% de										
	0,50	0,062	0,064	0,055	0,070	0,10	0,14	0,37	0,605	—
$\overline{M}_n' \cdot 10^{-3}$	43	360	346	410	330	224	136	60	36	—
$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	180	620	560	510	420	260	120	85	37	—
$\overline{M}_w / \overline{M}_n'$	4,1	1,7	1,6	1,2	1,2	1,1	0,9	1,4	1,0	—

Détermination par spectrophotométrie U. V. de la masse moléculaire minimale $\overline{M}_n'$ et du rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n'$ pour les différentes fractions du polyméthacrylate de méthyle polymérisé à 100° C en présence de peroxyde de p-phénylazo-benzoyle (polyméthacrylate de méthyle VI).

Mesures effectuées avec un spectrophotomètre Zeiss PM₄ Q II.

* Polymère non fractionné.

$\overline{M}_n'$ calculé sur la base d'un groupe terminal.

$\overline{M}_w$ masse moléculaire moyenne en poids.

TABLEAU XXIII

Polyméthacrylate de méthyle II				Polyméthacrylate de méthyle VI			
Fraction	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n')$ col.	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n')$ U. V.	Fraction	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n')$ col.	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n')$ U. V.
F 0	95	10	8,8	F 0	180	4,7	4,1
F 1	140	3,4	3,3	F 1	620	1,8	1,7
F 2	130	2,4	2,4	F 2	560	2,0	1,6
F 3	120	1,3	1,3	F 3	500	1,5	1,2
F 4	100	2,1	2,2	F 4	420	1,4	1,3
F 5	93	1,5	1,3	F 5	260	1,4	1,1
F 6	80	1,6	1,6	F 6	120	1,0	0,9
F 7	65	1,5	1,4	F 7	85	1,5	1,4
F 8	40	1,2	1,1	F 8	37	1,1	1,0
F 9	22	1,2	1,1	R			
F 10	5	—	7,7				

Détermination du rapport $\bar{M}_w/\bar{M}_n'$ pour deux échantillons de polyméthacrylate de méthyle. Comparaison des résultats obtenus par colorimétrie et spectrophotométrie U.V.

$\bar{M}_w$ masse moléculaire moyenne en poids.

$\bar{M}_n'$ masse moléculaire minimale calculée sur la base d'un groupe terminal par chaîne de polymère.

A la lumière de ces résultats, il semble donc que les mécanismes des réactions de terminaison se différencient lors de la polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle. Les molécules de polystyrène contiennent deux résidus de catalyseur ou plus si elles sont ramifiées. Dans le cas du méthacrylate de méthyle, le nombre de groupes terminaux varie entre 1 et 2,5. En admettant que la polymérisation soit initiée exclusivement par des radicaux provenant de la décomposition du catalyseur, toutes les chaînes renferment au moins un groupe coloré. Le catalyseur utilisé présentant encore une certaine stabilité à 60° C, un autre type de polymérisation n'est pas exclu ; cette hypothèse n'a cependant pas été prise en considération dans les calculs précédents.

La variation relative du nombre de groupes terminaux avec la masse moléculaire pourrait être attribuée à la présence de deux mécanismes de terminaison. Des réactions de transfert sur le polymère peuvent aussi, dans une certaine mesure, contribuer à accroître Z. La probabilité d'occurrence d'une terminaison par dismutation dans le cas d'un radical de polyméthacrylate de méthyle est sans doute liée à la présence de cinq atomes d'hydrogène au voisinage du carbone actif terminal. L'encombrement stérique du radical, beaucoup plus important dans le cas du polyméthacrylate que dans celui du poly-

styrène, peut aussi être considéré comme un facteur favorable à la réaction de dismutation. La variation de Z avec la masse moléculaire peut, en outre, rendre compte de l'importance relative des deux réactions de terminaison ⁽²³⁾. Si la réaction de terminaison intervient par combinaison de deux macro-radicaux, le degré de polymérisation doit être beaucoup plus élevé que dans le cas d'une réaction de terminaison par réaction de dismutation. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des différents auteurs ⁽²⁴⁻²⁵⁾. Néanmoins, une certaine réserve s'impose, la précision de la détermination diminuant lorsque la masse moléculaire augmente.

TROISIÈME PARTIE

POLYMÉRISATION DU STYRÈNE
AVEC LE PEROXYDE
D'ORTHO-PARA-MÉTHOXYAZOBENZOYLE

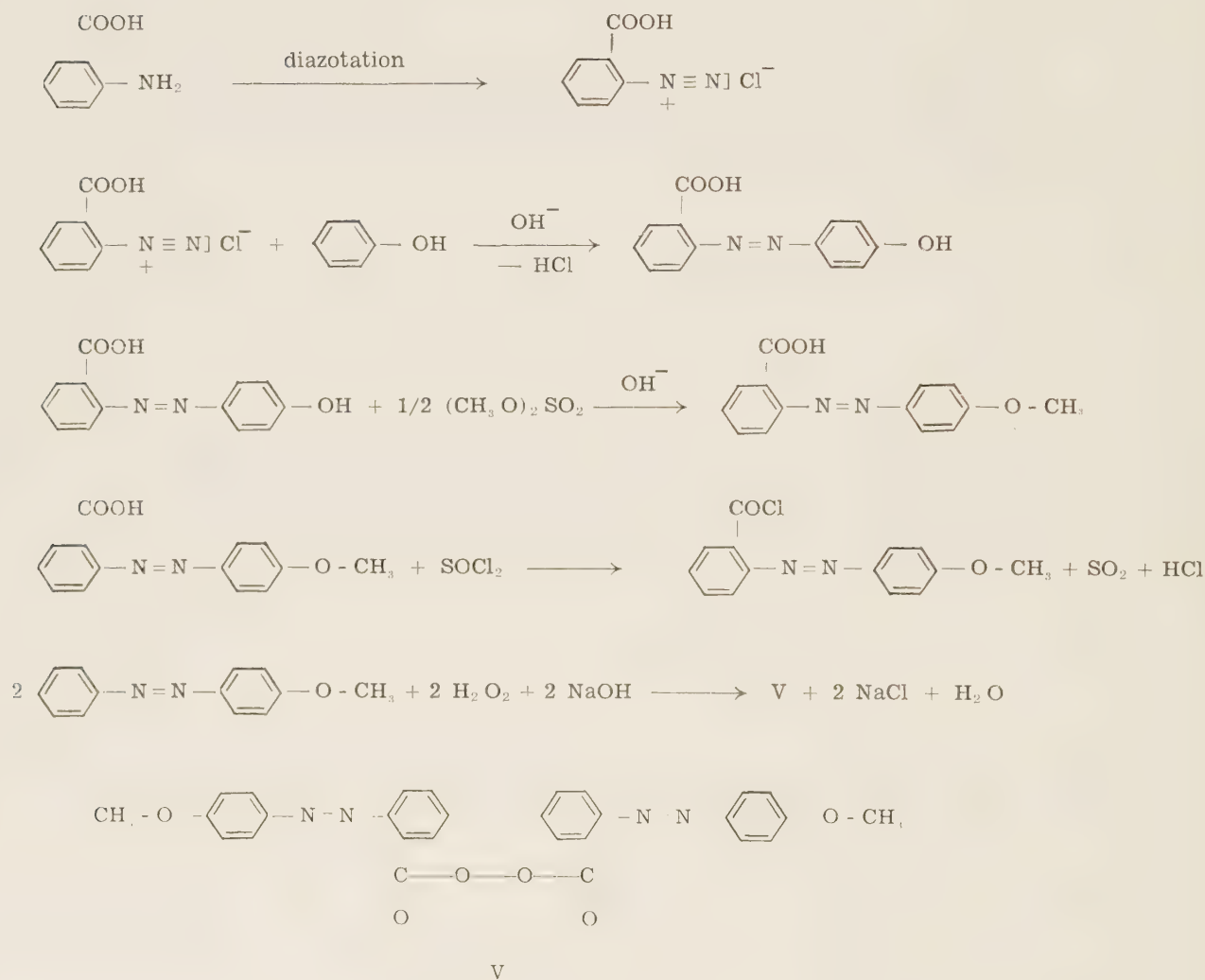
$$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \cdots \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$$

$$\text{C}=\text{O} \cdots \text{O}=\text{C}$$

95

1 — SYNTHÈSE DU CATALYSEUR

Ce nouveau peroxyde est synthétisé à partir de l'acide o-aminobenzoïque. Les différentes réactions effectuées au cours de cette synthèse sont rapportées dans le schéma de principe ci-après :



L'acide o-aminobenzoïque (ou anthranique) est diazoté, puis copulé avec le phénol en solution solide ⁽²⁶⁾.

L'acide hydroxyazoïque précipite en flocons bruns lorsque l'on verse sa solution dans de l'acide acétique à 10 %. Il cristallise dans le méthanol et se présente sous forme de cristaux dont le point de fusion est de 193° C.

Analyse	$C_{13}H_{10}O_3N_2$	Calc.	C 64,44	H 4,14
			64,26	4,13

La méthylation est effectuée dans les conditions préconisées par Borsche, Muller et Bodenstein ⁽²⁷⁾. La réaction terminée, l'acide obtenu est filtré et lavé. Il cristallise dans le système méthanol-eau en donnant des aiguilles jaunes dont le point de fusion est de 152-154° C.

Analyse	$C_{11}H_{12}O_3N_2$	Calc.	C 65,60	H 4,72
			65,29	4,75

Chlorure d'acide.

La présence du groupe méthoxy rend la chloruration plus délicate que dans le cas de l'acide p-azobenzoïque. On opère à la température ordinaire. Au cours de la réaction, on observe un changement de coloration très net. Le chlorure obtenu est brun foncé. Par cristallisation dans le système chlorobenzène-éther de pétrole (point d'ébullition : 50-70° C), on obtient des cristaux dont le point de fusion est de 144-146° C.

Analyse	Calc.	$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	C 61,21	H 4,03	Cl 12,91
			61,75	3,95	13,73

Peroxyde.

Le procédé de synthèse est le même que celui utilisé pour le peroxyde de benzoyle. Par cristallisations répétées dans le système toluène-éther de pétrole, on obtient un peroxyde cristallisé noir qui devient rouge foncé en solution.

Analyse	$C_{28}H_{22}O_6N_4$	Calc. % :	C 65,88	H 4,34
			66,11	4,21

2 — CONDITIONS DE POLYMERISATION

Le monostyrène est purifié suivant la méthode indiquée à la page 21. Le monomère distillé sous vide et sous courant d'azote est directement recueilli dans le ballon de polymérisation contenant le catalyseur. En raison des difficultés rencontrées lors de la cristallisation, nous n'avons pu obtenir qu'une très faible quantité de catalyseur (0,3 g). La polymérisation a été effectuée avec une concentration en catalyseur de 0,2 %. Le taux de conversion de l'échantillon polymérisé à 80° C est de 5,72. Au terme de la polymérisation, le ballon brusquement refroidi à -15° C est brisé dans le toluène. Le polymère est précipité en versant la solution toluénique dans le méthanol soumis à une agitation violente.

3 — PURIFICATION DU POLYMERE

La purification par passage sur colonne d'alumine se révèle inopérante. Le catalyseur libre étant très soluble dans le toluène et le méthanol, on élimine le reste de peroxyde par précipitations successives. Après cinq précipitations, le polymère est lavé avec un excès de méthanol et séché sous vide à 40° C.

4 — FRACTIONNEMENT DU POLYSTYRENE

La technique de fractionnement par précipitation est la même que celle utilisée dans le cas du méthacrylate de méthyle. La concentration en polymère de la solution toluénique est de 2 %. Les différentes fractions de polystyrène sont obtenues sous forme de coacervat par addition de méthanol. Pour éliminer avec certitude le reste de catalyseur libre mélangé au polystyrène, les diverses fractions sont soumises respectivement à trois précipitations successives, puis séchées sous vide à 50° C. Le pourcentage des fractions obtenues est indiqué dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXIV

Fraction	Poids	%
1	0,102	3,4
2	0,183	6,1
3	0,168	5,6
4	0,216	7,2
5	0,414	13,8
6	0,309	10,3
7	0,471	15,7
8	0,267	8,9
9	0,279	9,3
10	0,183	6,1
11 *	0,102	3,4
Perte	0,306	10,2

Fractionnement par précipitation du polystyrène polymérisé à 80° C en présence du peroxyde V.

** Fraction restante.*

La figure 37 reproduit la courbe intégrale de répartition des masses, établie d'après la méthode de G.V. Schulz. Le principe de l'équipartition des pertes sur l'ensemble des fractions étant admis, le pourcentage de chaque fraction i est calculé sur le poids de polymère recueilli après fractionnement.

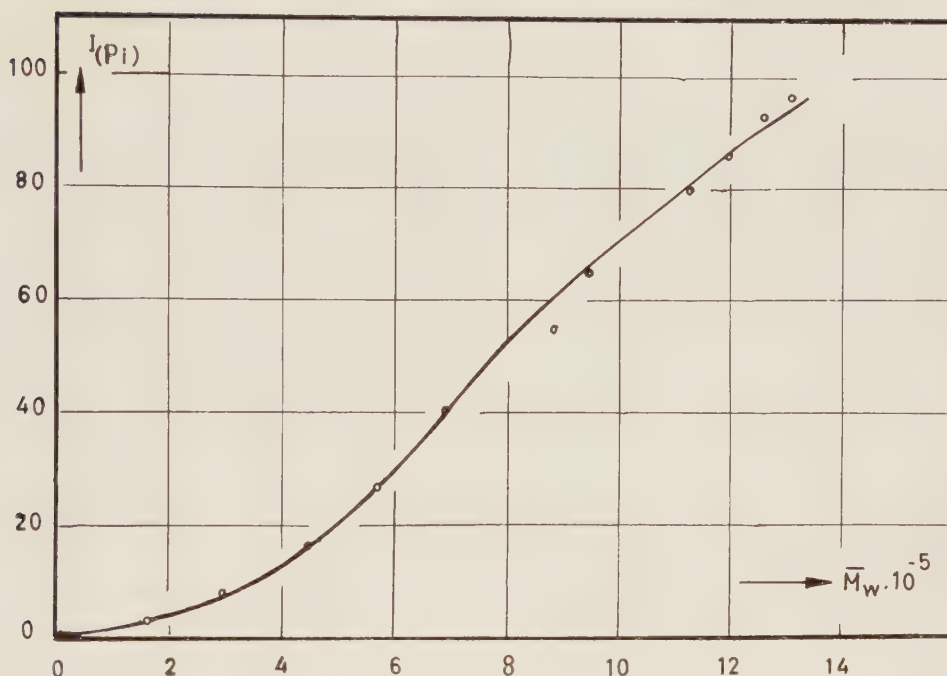


FIG. 37. — Courbe intégrale de répartition des masses du polystyrène coloré.

5 — VISCOSITE INTRINSEQUE ET MASSES MOLECULAIRES

Les mesures de viscosité sont effectuées dans le toluène à 20° C. Le viscosimètre Ubbelohde utilisé est représenté à la page 28. Les viscosités spécifiques sont déterminées pour cinq concentrations différentes. La figure 38 montre, pour chacune des fractions, la variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration. Les viscosités intrinsèques sont consignées dans le ta-

bleau XXV. La masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_w$ est évaluée à partir de la courbe établie par G. Meyerhoff (43).

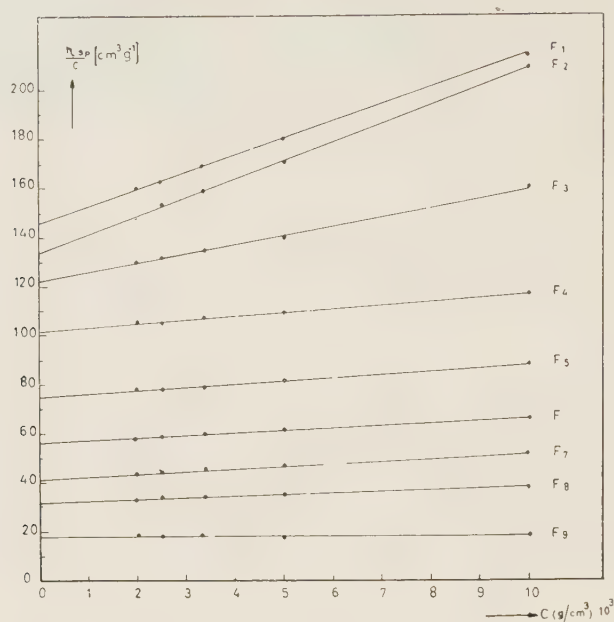


FIG. 38 - Viscosités intrinsèques dans le toluène à 20° C.

TABLEAU XXV

Fraction	$[\eta]$ cm ³ /g	$\bar{M}_w$ 10 ⁻³
F 0 *	152	590
F 1	280	1.300
F 2	270	1.250
F 3	260	1.180
F 4	253	1.120
F 5	218	930
F 6	208	880
F 7	171	680
F 8	148	560
F 9	122	440
F 10	89	290
F 11 **	55	153

Viscosité intrinsèque et masses moléculaires des fractions de polystyrène.

* Polymère non fractionné.

** Fraction restante.

6 — VARIATION DE L'EXTINCTION A 450 m_{μ} EN FONCTION DE LA MASSE MOLECULAIRE

Les diverses fractions obtenues se différencient, à concentration égale, par l'intensité de leur coloration et l'on a tenté de fixer directement cette variation sur papier photographique. Sur les reproductions ci-jointes, on peut encore observer l'accroissement progressif de l'intensité de la coloration avec le numéro d'ordre des fractions. Les mesures colorimétriques effectuées à 450 m_{μ} confirment la variation régulière de l'extinction avec la masse moléculaire (tableau XXVI).



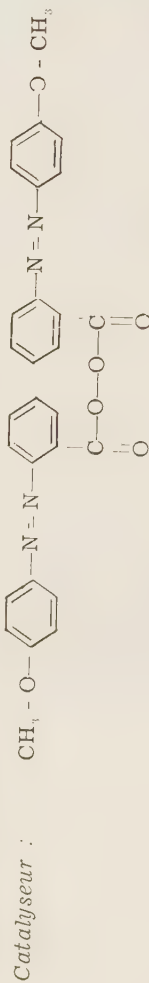
FIG. 39. — *Variation de la coloration des fractions avec la masse moléculaire.*
0 : polymère non fractionné. — Solvant : toluène.

TABLEAU XXVI

Fractions	F 0	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11
$[\eta]$	152	280	270	260	253	278	208	171	148	122	89	55
$M_w \cdot 10^{-3}$	590	1.300	1.250	1.180	1.120	930	880	680	560	440	290	153
$E = \log I_0/I$	0,26	0,053	0,065	0,080	0,080	0,10	0,110	0,120	0,132	0,175	0,315	1,12

Mesures colorimétriques effectuées à 450 m_μ :

Solvant : Toluène — C = 10 g/l — d = 1 cm.



Le catalyseur faisant défaut, il n'a pas été possible d'établir une courbe d'étalonnage dans des conditions suffisamment précises pour permettre la détermination quantitative des résidus de catalyseur fixés sur les chaînes de polystyrène. La figure ci-dessous traduit cependant de façon assez explicite la variation de l'extinction des fractions en fonction de la masse moléculaire :

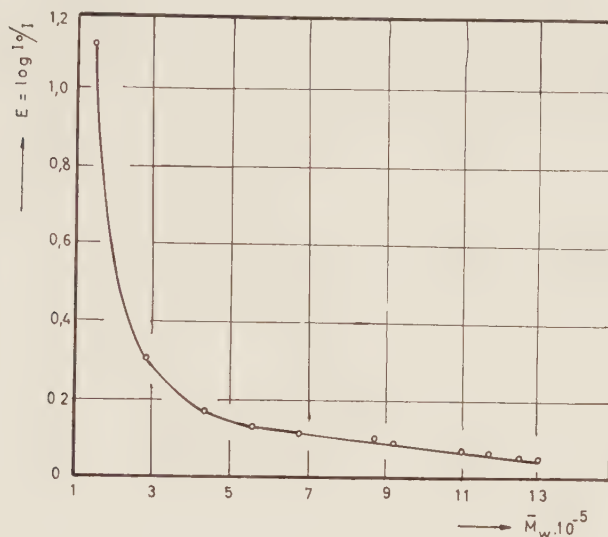


FIG. 40. - Variation de l'extinction en fonction de la masse moléculaire.

Solvant : toluène.

$\lambda = 450 \text{ m}_\mu$ — $c = 10 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

La comparaison de cette courbe avec celle obtenue dans le cas de la polymérisation du styrène avec le peroxyde de p-phénylazobenzoyl (fig. 17) laisse entrevoir, pour ces deux catalyseurs, une similitude certaine de la variation des extinctions en fonction des masses moléculaires.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA RAMIFICATION
DU POLYSTYRÈNE
AU MOYEN D'UN CATALYSEUR COLORÉ

INTRODUCTION

La notion de ramification des molécules de polymère, introduite successivement par H. Staudinger et G.V. Schulz ⁽²⁸⁾, Mark ⁽²⁹⁾ et Flory ⁽³⁰⁾, n'a cessé de retenir l'attention des chercheurs durant les vingt dernières années. L'amélioration de plusieurs méthodes d'investigation relatives à l'étude des formes et structures des molécules a largement contribué au développement de l'étude de la ramification des chaînes de polymère ^(31, 32, 33, 34, 35, 36, 37). Selon que les molécules sont ramifiées ou non, les propriétés physiques et mécaniques des polymères peuvent varier considérablement. D'un autre côté, l'étude du comportement hydrodynamique des molécules a permis de préciser la nature de phénomènes directement liés au mécanisme de la polymérisation.

Dans le cas de la polymérisation du styrène à 80° C en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle, les molécules de polymère contiennent des résidus de catalyseur coloré directement fixés sur les chaînes par des liaisons de covalence. Il ressort de la détermination quantitative par colorimétrie, spectrophotométrie I.R. et U.V. du nombre de groupes terminaux par unité de chaîne, que chaque molécule de polymère renferme au moins deux résidus de catalyseur (tableau XIV). Pour expliquer l'accroissement du nombre de groupes terminaux avec la masse moléculaire, l'hypothèse d'une ramification a été émise sous certaines réserves. La ramification résultant d'une réaction de transfert sur le polymère, elle aurait lieu de préférence sur les chaînes ayant le degré de polymérisation le plus élevé. Selon Flory ⁽³⁸⁾, un atome d'hydrogène arraché à une molécule de polymère « mort » serait transféré sur l'extrémité radicalaire de la chaîne en croissance, conformément à la réaction :



Le nouveau radical susceptible d'initier la réaction de polymérisation ne donnera effectivement lieu à une ramification au cours de la polymérisation que s'il est localisé sur un carbone convenablement placé dans la chaîne. Si le transfert a lieu sur un carbone situé en bout de chaîne, il n'y aura pas ramification, mais allongement de la chaîne. En désignant par V_{tr} la vitesse de la réaction de transfert, C^* la concentration des chaînes en croissance et $[Pol]$ la concentration en polymère mort, on peut écrire :

$$V_{tr} = k_{tr} \cdot C^* [Pol] \quad (33)$$

k_{tr} étant la constante de transfert absolue. La constante relative de transfert sur le polymère est alors définie par la relation

$$C_{Pol} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

k_p étant la constante de propagation.

Le transfert d'un atome d'hydrogène du polymère « mort » ou inactif peut aussi s'effectuer sur l'un des radicaux provenant de la décomposition du catalyseur. Les renseignements obtenus jusqu'à présent ne nous permettent pas de définir l'importance de ce type de réaction dans le cas du peroxyde de p-phénylazobenzoyl. Cependant un phénomène de ramification de ce genre ayant été observé par Henrici Olivé et Olivé ⁽³⁹⁾ avec d'autres catalyseurs, l'éventualité de cette forme de transfert n'est pas exclue dans cette étude.

Récemment, différents auteurs ^(40, 41, 42) ont constaté que dans la polymérisation thermique du styrène, et pour des taux de conversion très faibles, les masses moléculaires obtenues sont anormalement élevées. Les chaînes obtenues seraient caractérisées par des points faibles (weak links), dus vraisemblablement à la présence de doubles liaisons dans la chaîne. L'ouverture de la double liaison, si elle ne s'accompagne pas simultanément de la rupture de la chaîne, aboutirait, dans ces conditions, à la formation de molécules ramifiées.

Cette hypothèse semble plutôt invraisemblable dans le cas présent. Si l'on admet, en début de polymérisation, la formation de molécules de masses très élevées comportant des points faibles, ceux-ci doivent assez rapidement provoquer la rupture de la chaîne en tronçons. La combinaison de ces derniers avec des radicaux détermine finalement la structure linéaire des molécules. Pour des taux de conversion relativement faibles, la concentration en polymère « mort » n'a vraisemblablement aucune influence sur la vitesse de transfert. Le polymère formé ne se trouve en effet soumis à l'attaque des radicaux que pendant un temps très court. Le départ d'un atome d'hydrogène de la chaîne de polymère nécessitant d'autre part une énergie d'activation supérieure à celle de la chaîne en croissance, la température de polymérisation régit dans une grande mesure le phénomène de ramification. Quant aux propriétés des molécules ramifiées, elles varient avec le nombre et la longueur des ramifications.

Le choix de méthodes sensibles conditionne impérativement l'étude de la ramification et la détermination des constantes de transfert. Wall et Brown ⁽⁴³⁾ ont abordé la ramification du polystyrène en comparant les propriétés physiques des solutions de polymères obtenus en polymérisant dans les mêmes conditions du styrène et du styrène α -deutéié. Le deutérium étant beaucoup moins labile que l'atome d'hydrogène, les auteurs ont cherché à tirer profit de l'effet isotopique pour élucider le phénomène de ramification. Les polymères obtenus dans les deux cas ne manifestant aucune différence, les auteurs ont conclu que la ramification peut être considérée comme négligeable dans certaines conditions.

Une autre méthode d'étude de la ramification consiste à polymériser le styrène en présence d'un prépolymère. Bevington, Guzman et Melville ⁽³¹⁾ ont appliqué cette technique avec succès à la polymérisation du styrène marqué avec du C^{11} en présence de prépolymère non marqué. La récupération du prépolymère par fractionnement, à l'issue de la polymérisation du styrène marqué et la détermination de sa radioactivité, ont permis d'évaluer la constante de vitesse de transfert sur le polymère. Schulz, Henrici et Olivé ⁽³³⁾ ont serré de plus près le problème de la ramification en déterminant la constante de transfert par une étude cinétique de la polymérisation du styrène. La valeur trouvée pour cette constante dans le cas d'une polymérisation thermique a été confirmée par une étude détaillée de Meyerhoff et Cantow ⁽⁴⁴⁾. Ces derniers, en comparant les constantes de sédimentation, de diffusion et les viscosités de fractions de polystyrènes polymérisés dans des conditions différentes et à des taux de conversion élevés, trouvent 1,5 à 2 ramifications pour 10^4 unités de monomère.

La détermination quantitative des groupes terminaux par colorimétrie ayant soulevé l'hypothèse de la ramification des molécules, ce chapitre aura pour but de confirmer ou d'infirmer certains des résultats obtenus précédemment. Il comprendra la polymérisation du styrène en présence d'un prépolymère et l'examen par colorimétrie et spectrophotométrie dans l'U.V. de certaines fractions. Deux méthodes ont été envisagées.

2 — PREMIERE METHODE

Le principe de cette méthode consiste à :

- 1) Préparer un prépolymère coloré de faible masse moléculaire en polymérisant le styrène en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle à 100° C.
- 2) Fractionner ce polymère dans le but d'éliminer les masses moléculaires élevées.
- 3) Polymériser le styrène en présence du prépolymère coloré.
- 4) Séparer par fractionnement le nouveau polymère du premier.
- 5) Mesurer l'extinction des fractions de polystyrène de masse moléculaire élevée.

2.1. — Préparation des prépolymères colorés.

Ceux-ci sont obtenus en polymérisant le styrène en présence du catalyseur coloré recristallisé dans le chloroforme. Différentes mesures de précaution ont été prises pour préserver le monomère de l'humidité de l'air au cours de la purification. La polymérisation est effectuée dans des ballons de 100 cm³ scellés sous atmosphère d'azote.

Les conditions de polymérisation et les taux de conversion sont rassemblés dans le tableau XXVII :

TABLEAU XXVII

Polymère N°	Peroxyde (%)	Température de polymérisation (° C)	Taux de conversion (%)	$[\eta]$ (cm ³ . g ⁻¹)
(V)	5	100	8,2	28
(VI)	5	100	9,4	26

Préparation du polystyrène coloré.

Au terme de la polymérisation, le contenu des ballons est mis en solution dans le toluène et les polymères récupérés par précipitation dans le méthanol. Les deux polymères sont ensuite purifiés par passage de leur solution toluénique sur colonne d'alumine. Les fractions retenues par l'alumine sont recouvrées par élution au moyen de la méthyléthylcétone. La purification est parachevée par trois précipitations successives afin d'éliminer toute trace de catalyseur libre.

2.2. — *Fractionnement.*

Les polymères colorés obtenus sont fractionnés par précipitation. Le but de cette opération est de séparer du reste du polymère les molécules de masse moléculaire élevée. Les caractéristiques des deux fractions obtenues pour chacun des polymères sont réunies dans le tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

Polymère (V)			Polymère (VI)		
Fraction	$[\eta]$ (cm ³ . g ⁻¹)	%	Fraction	$[\eta]$ (cm ³ . g ⁻¹)	%
F 1	51	7	F 1	49	11
F 2	26	93	F 2	23	89

Fractionnement du polystyrène coloré.

Les fractions F 1 correspondant aux masses moléculaires élevées sont écartées. Seules les fractions F 2 sont prises en considération dans la suite de cette étude. Les masses moléculaires des fractions F 2 étant inférieures à 50.000, on admet, d'après les résultats obtenus dans la première partie, que chaque molécule de polystyrène renferme deux groupes terminaux.

2.3. — *Polymérisation du styrène en présence des polymères colorés.*

Cette seconde polymérisation en présence des fractions F 2 des polystyrènes colorés doit conduire à l'obtention d'un polymère de masse moléculaire élevée. Cette polymérisation a été effectuée successivement en présence et en l'absence de catalyseur. Le catalyseur utilisé étant le peroxyde de benzoyle, le polymère engendré au cours de cette polymérisation ne contiendra de groupes terminaux colorés que si une réaction de transfert a lieu sur le polymère coloré. Pour augmenter la probabilité de transfert sur le polymère coloré, on a choisi pour ce dernier une concentration assez élevée.

Les conditions de polymérisation et les taux de conversion sont consignés dans le tableau XXIX :

TABLEAU XXIX

Polymé- risation N°	Mono- mère (g)	Polymère additionné		Peroxyde de benzoyle (mg)	Tempé- rature (° C)	Quantité poly- mérisée (g)	Conver- sion (%)
		poids (g)	N°				
(XV c) ..	17,25	5	V F 2	0	110	8,805	51
(XVIII d).	17,25	5	V F 2	0	110	8,281	48
(XI c) ...	17,25	5	VI F 2	50	50-60	7,983	46,2
(XX d) ..	17,25	5	VI F 2	50	50-60	7,119	41,3

Polymérisation du styrène en présence de polystyrène coloré.

Les ballons sont ensuite refroidis à -10°C , et les produits de la polymérisation mis en solution dans le toluène. Les polymères sont précipités dans le méthanol, filtrés, puis lavés avec un excès de méthanol et finalement séchés sous vide à 50°C .

2.4. — *Séparation par précipitation des deux polymères et fractionnement des molécules de masse moléculaire élevée.*

Les échantillons de polystyrène obtenus au terme de la seconde polymérisation sont soumis à un premier fractionnement destiné à isoler du reste du polymère les molécules de masses moléculaires élevées. Le fractionnement est effectué, selon la méthode utilisée précédemment, à partir de solutions toluéniques contenant 0,3 % de polystyrène. Les molécules de masse moléculaire élevée sont redissoutes dans le toluène, précipitées dans le méthanol, lavées et séchées sous vide. Dans chacun des cas, la fraction isolée (1-15 %) est de nouveau fractionnée suivant le même principe, la concentration en polymère étant cette fois de 0,1 %.

Le poids de chaque fraction est indiqué sur le schéma de la page suivante.

Finalement, les fractions obtenues sont soumises à une double précipitation, lavées avec un excès de méthanol et séchées sous vide à 50°C .

2.5. — *Viscosité intrinsèque des fractions de masses moléculaire élevée.*

Les viscosités spécifiques sont mesurées dans le toluène à 20°C . La viscosité intrinsèque de chaque fraction est obtenue par extrapolation à concentration nulle à partir des mesures effectuées pour cinq concentrations différentes. Les masses moléculaires sont déterminées à partir de la courbe établie par Meyerhoff (45). En raison de la masse moléculaire relativement faible du prépolymère, on admet que la ramification résultant d'une réaction de transfert sur le polymère coloré ne modifie pas de façon sensible la viscosité des fractions de masse moléculaire élevée.

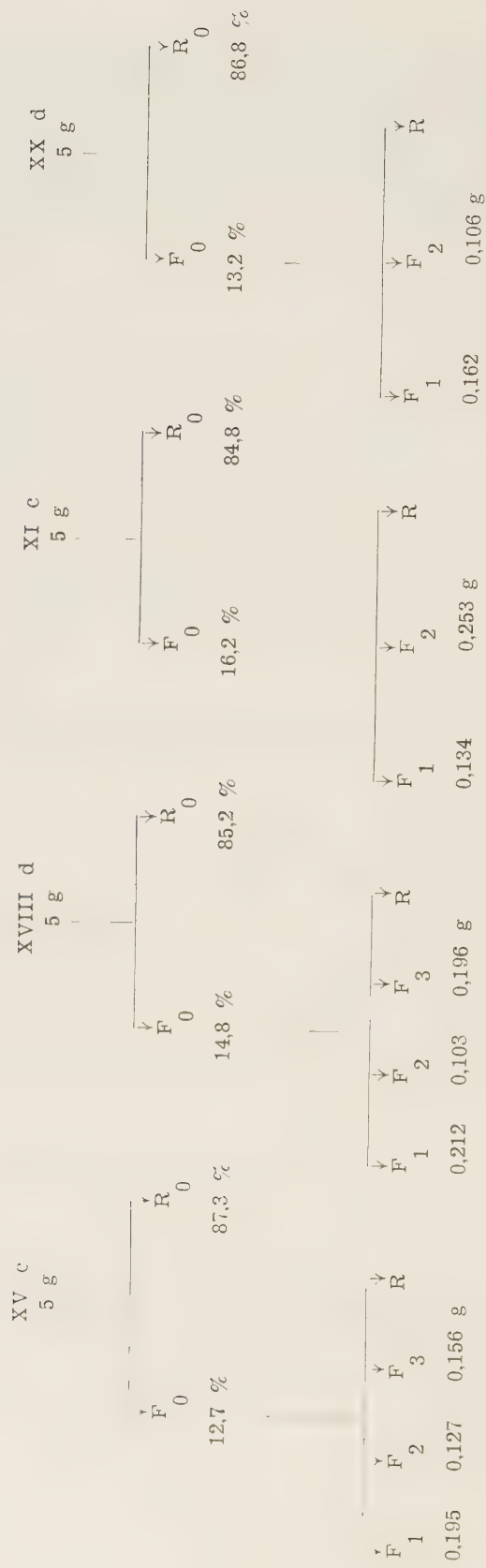


Schéma de fractionnement pour éliminer le prépolymère coloré

Pour s'assurer de l'efficacité du fractionnement, un test a été effectué parallèlement avec un mélange de polymères comprenant 20 parties en poids de polystyrène incolore ($\bar{M}_w = 7.10^5$) et 80 parties en poids de polystyrène coloré ($\bar{M}_w = 46.10^3$). L'expérience montre que les trois fractions de polymère recueillies (masses moléculaires élevées) ne renferment aucune trace de polystyrène coloré après la deuxième phase du fractionnement.

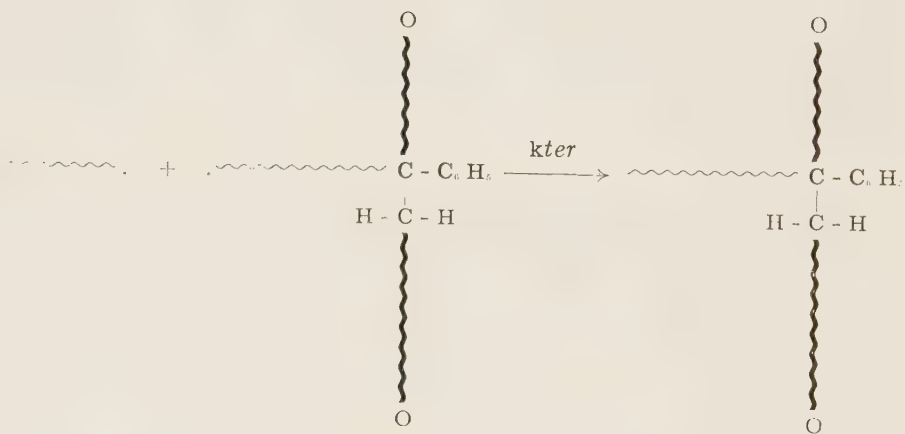
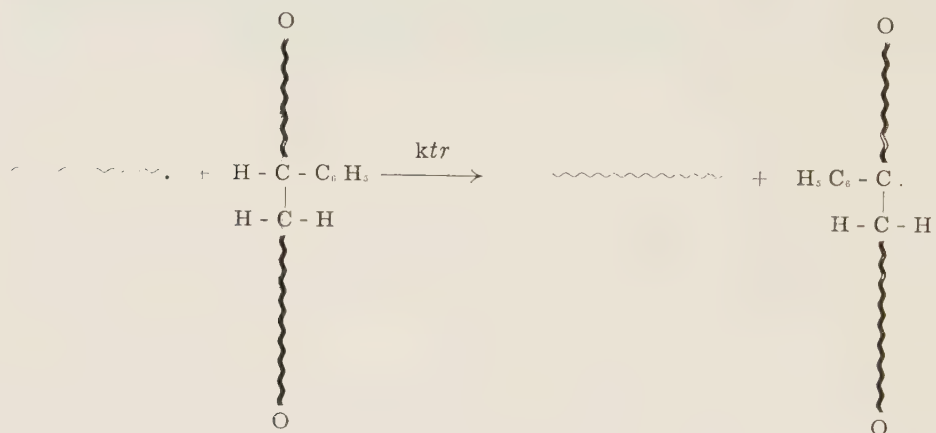
2.6. — *Mise en évidence par colorimétrie des réactions de transfert sur le polymère.*

La seconde polymérisation a été conduite de façon à obtenir des masses moléculaires élevées par rapport à celles que fournissait la première polymérisation en présence du catalyseur coloré. Les tableaux XXX et XXXI permettent de comparer les viscosités intrinsèques du polymère additionné à celles des fractions isolées au terme de la deuxième polymérisation. Si, durant cette dernière, une réaction de transfert sur le polymère coloré intervient conformément au schéma connu, certaines molécules doivent être caractérisées par la présence de chaînes latérales portant des groupes colorés. Sans être exclue, l'hypothèse d'une réaction de transfert sur les molécules formées durant la seconde polymérisation est considérée comme secondaire au cours de cette étude.

Il est actuellement admis que, dans les milieux visqueux, la réaction de terminaison due à la combinaison de deux chaînes radicalaires est contrôlée par diffusion ⁽⁴⁶⁾. La viscosité du milieu influe donc la cinétique de la polymérisation dans la mesure où elle rend plus difficile le déplacement des radicaux ou espèces. La constante de diffusion interne de l'extrémité active d'une chaîne plus ou moins pelotonnée diminuant lorsque la viscosité du milieu réactionnel augmente, la probabilité de rencontre des chaînes radicalaires est inversement proportionnelle à $[\eta]$. Le monomère jouant de plus le rôle de solvant pour le polymère coloré de faible masse moléculaire, l'extrémité active de la chaîne de degré de polymérisation élevé est entourée principalement de molécules du polymère coloré. On peut donc penser que la réaction de transfert sur le polymère s'effectue le plus souvent sur les molécules de polystyrène coloré.

Lorsqu'on examine dans le visible et l'U.V. les fractions isolées suivant la méthode précédente, on observe une extinction très nette à 450 $m\mu$ et 326 $m\mu$. L'influence du polymère sur l'extinction étant compensée par une solution de polymère incolore, l'absorption observée est due à la présence de groupes colorés fixés sur les molécules de masse moléculaire élevée. Dans le calcul, à partir des mesures d'extinction, de la masse moléculaire minimale $\bar{M}_{n''}$, on suppose que les ramifications sont statistiquement réparties sur les chaînes. La polydispersité des fractions en question pouvant être considérée comme très faible, le rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_{n''}$ traduit en moyenne le nombre de ramifications par chaîne de polymère (tableaux XXX et XXXI).

Pour une molécule comportant une greffe, le mécanisme de la réaction de transfert peut être représenté par le schéma suivant :



O : groupe coloré

TABLEAU XXX

Polymérisation	XV c			XVIII d			XI c		XX d	
Polymère additionné	N°	V F 2		III F 2		V F 2		VI F 2		
	$[\eta]$	26		23		26		23		
	$\bar{M}_w 10^{-3}$	50		43		50		43		
Fractions isolées	N°	F 1	F 2	F 3	F 1	F 2	F 3	F 1	F 2	F 3
	$[\eta]$	220	164	—	186	150	142	144	155	135
	$\bar{M}_w 10^{-3}$	900	650	—	750	570	530	535	410	500
E = log I ₀ /I		0,09	0,131	—	0,245	0,104	0,125	0,216	0,100	0,238
Concentration de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})_2$		0,086	0,116	—	0,218	0,092	0,114	0,17	0,098	0,210
$\bar{M}_n'' 10^{-3}$		523,8	388	—	206	489	388	265	459	214
$\bar{M}_w/\bar{M}_n''$		1,7	1,6	—	2,8	1,2	1,3	2,0	0,9	2,3
										1,7

Viscosité et masse moléculaire $\bar{M}_w$ des fractions de polymère

$\bar{M}_n''$: masse moléculaire minimale calculée sur la base de deux groupes terminaux à partir des mesures d'extinction à 450 m μ .

Solvant : toluène — d = 2 cm — c = 10 g/l.

Cuve de référence : solution de polystyrène incolore ($\bar{M}_w = 500.000$).

TABLEAU XXXI

Polymérisation	XV c			XVIII d			XI c			XX d		
Polymère additionné	N^0	V F 2		VI F 2		V F 2		VI F 2		VI F 2		
	$[\eta]$	26		23		26		23		23		
	$M_w 10^{-3}$	50		43		50		43		43		
Fractions isolées	N^0	F 1	F 2	F 3	F 1	F 2	F 3	F 1	F 2	F 3	F 1	F 2
	$[\eta]$	220	164	—	186	150	142	144	115	113	135	113
	$M_w 10^{-3}$	900	650	—	750	570	530	535	410	500	500	420
Concentration en catalyseur %		0,076	0,081	—	0,20	0,10	0,12	0,18	0,16	0,17	0,14	0,14
$M_n'' 10^{-3}$		593	563	—	225	450	375	250	282	257	320	320
M_w / M_n''		1,7	1,1	—	3,3	1,2	1,4	2,1	1,4	1,9	1,3	1,3

Viscosité et masse moléculaire (Au des fractions de polymère

M_n'' : masse moléculaire nominale calculée, sur la base de deux groupes terminaux, à partir des mesures d'extinction à 326 m μ .
Solvant : CHCl₃, — $d = 2$ cm — $c = 1$ g/l.

Cuve de référence : solution de polystyrène incolore ($M_w = 500.000$).

3 DEUXIEME METHODE

Dans la méthode précédente, le prépolymère avait un indice de viscosité beaucoup plus faible que celui du polymère obtenu lors de la deuxième polymérisation.

Dans cette deuxième étude, le prépolymère a au contraire une viscosité très élevée. Cette méthode comporte dans son principe une certaine analogie avec la précédente et comprend :

- 1) la préparation d'un prépolymère incolore de masse moléculaire élevée ;
- 2) le fractionnement de ce polymère afin d'en éliminer les masses moléculaires de faible degré de polymérisation ;
- 3) la polymérisation du styrène en présence du catalyseur coloré et du prépolymère incolore précédent ;
- 4) le fractionnement des deux polymères ;
- 5) l'examen des fractions de polymère de masse moléculaire élevée.

3.1. Préparation du prépolymère incolore.

Le monomère soigneusement purifié est recueilli dans des ballons de 250 cm³ et polymérisé sous atmosphère d'azote. Le catalyseur utilisé pour les polymérisations X et XIX est le peroxyde de benzoyle. Le tableau XXXII résume les conditions de polymérisation. Le taux de conversion restant inférieur à 20 % dans chacun des cas, les polymères obtenus sont supposés linéaires :

TABLÉAU XXXII

Polymérisation	Styrène cm ³	Initiateur mg	Température °C	Durée h	Conversion %
I	100	0	100	2	18,5
X	20	20	50	30	9,2
XIX	20	20	45-50	25	8,0

Conditions de polymérisation des prépolymères de masse moléculaire élevée.

3.2. Fractionnement et viscosité des prépolymères.

Seul l'échantillon I a été fractionné en deux parties. Les viscosités spécifiques ont été mesurées dans le toluène à 20° C et à des concentrations différentes. Les viscosités intrinsèques rapportées dans le tableau XXXIII ont été obtenues par extrapolation à concentration nulle des viscosités spécifiques.

TABLEAU XXXIII

	I		X	XIX
Polymérisation	F ₁	F ₂		
$[\eta]$ (cm ³ /g)	214	108	182	206

Viscosité intrinsèque des prépolymères de masse moléculaire élevée. Mesures effectuées dans le toluène à 20° C.

3.3. — Polymérisation du styrène en présence du peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle et du prépolymère de masse moléculaire élevée.

Cette seconde polymérisation, qui doit conduire à des masses moléculaires relativement faibles, est effectuée à température élevée et en présence d'un excès de catalyseur.

TABLEAU XXXIV

Poly- méri- sation	Sty- rène cm ³	Polymère additionné		Cata- lyseur mg	Tempé- rature ° C	Durée mn	Conver- sion %
		g	$[\eta]$				
a	10	0,500	214	600	110	70	22
b	10	0,500	108	400	110	60	20
c	10	0,500	214	450	110	60	25
d	10	0,500	206	500	110	60	16
e	10	0,500	182	560	110	65	22
f	10	0,500	182	610	110	60	20

Polymérisation du styrène en présence du prépolymère et du catalyseur coloré

Le polystyrène additionné étant très difficilement soluble dans le monomère, la polymérisation est précédée d'une agitation, effectuée, à température ordinaire, pendant une demi-heure.

Au terme de la polymérisation, le contenu visqueux de chaque ballon est dilué avec du toluène et précipité dans le méthanol.

Pour éliminer le reste de catalyseur libre, la solution, dans le toluène, du mélange des deux polymères, est passée à travers une colonne d'alumine basique. Le polymère recueilli est soumis à une double précipitation dans le méthanol et finalement séché sous vide poussé à 50° C.

3.4. — *Fractionnement.*

A l'issue de la seconde polymérisation, deux polymères sont en présence :

- le prépolymère incolore, de masse moléculaire élevée ;
- le polystyrène coloré, de faible masse moléculaire.

Ceux-ci peuvent être séparés par précipitation fractionnée à partir de solutions diluées de polystyrène dans le toluène (0,5 %). Le précipitant est toujours le méthanol. Dans chacun des cas, la première fraction isolée, environ 10 à 15 %, est sous-fractionnée suivant le même principe. (cf. schéma page suivante)

Les fractions a_{11} f_{11} ainsi isolées sont soumises à une double précipitation, puis lavées avec un excès de méthanol et séchées sous vide à 70° C. Les viscosités intrinsèques sont déterminées à partir des mesures de viscosité spécifiques effectuées dans le toluène à 20° C.

3.5. — *Examen des fractions de masse moléculaire élevée.*

Il comporte la détermination de l'extinction des solutions de polymère à 450 m_μ et à 326 m_μ . Certaines dispositions ayant été prises pour compenser l'influence du polymère sur l'absorption, l'extinction observée, si elle existe, correspond à la présence de groupes colorés dans les fractions considérées. Les résultats des mesures d'extinction à 450 m_μ , rassemblés dans le tableau XXXV, sont confirmés par les mesures effectuées à 326 m_μ .

Lorsque les réactions de transfert ont lieu sur des molécules de masse moléculaire élevée, les molécules greffées peuvent comporter plusieurs chaînes latérales, conformément au schéma de principe suivant :



Molécule à 3 greffes. O : groupe coloré.

Dans ce cas, il y a autant de greffes que de groupes colorés dans la molécule.

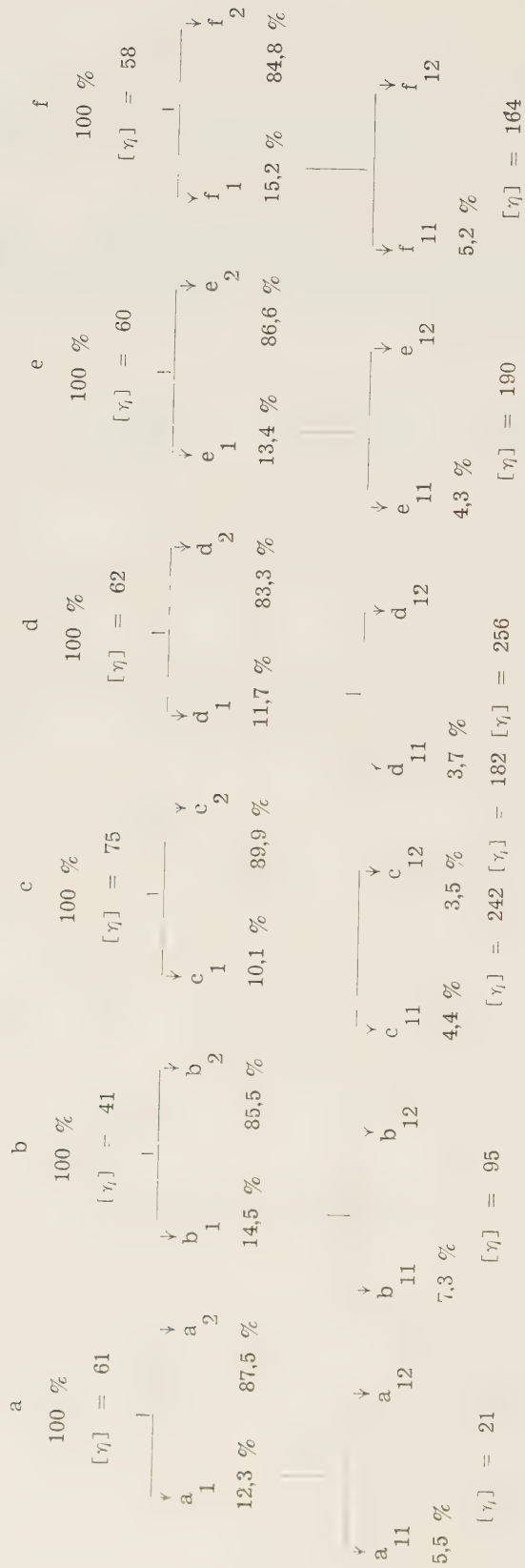
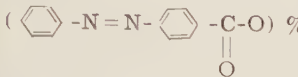


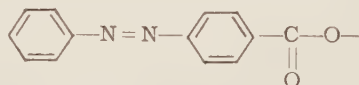
Schéma de fractionnement pour isoler le prépolymère

TABLEAU XXXV

Fractions	a 11	b 11	c 11	d 11	e 11	f 11
$[\eta]$	210	95	242	256	190	164
$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	9	3,2	10,5	11,5	7,6	6,2
E	0,062	0,088	0,064	0,042	0,056	0,102
Conc.						
() %	0,05	0,07	0,055	0,035	0,05	0,080
$\bar{M}_n'' \cdot 10^{-3}$	450	330	410	700	450	280
$\bar{M}_w / \bar{M}_n''$	2,0	1,0	2,5	1,2	1,6	2,2

*Extinction des fractions de polystyrène à 450 m μ .
Solvant toluène — C = 5 g/l — d = 2 cm.*

La concentration en groupes colorés



est évaluée à partir des courbes d'étalonnage rapportées dans la première partie de cette étude. La masse moléculaire en poids $\bar{M}_w$, déduite de la courbe de G. Meyerhoff et des mesures de viscosité, comporte toujours une certaine indétermination. La relation considérée s'applique en effet à des molécules linéaires ou peu ramifiées, tandis que les mesures d'extinction confirment la présence de chaînes ramifiées. Cependant, si l'on tient compte des conditions de polymérisation et de la longueur relativement faible des ramifications de la chaîne du polymère incolore, on peut admettre que le rayon de giration des molécules du prépolymère varie assez peu au cours de la seconde polymérisation. Dans l'hypothèse d'une ramification, la masse moléculaire $\bar{M}_w$ obtenue par extrapolation sur la courbe de Meyerhoff reste inférieure à la valeur que l'on obtiendrait par ultra-centrifugation.

La masse moléculaire minimale $\bar{M}_n''$, calculée à partir des mesures d'extinction, correspond en moyenne à la fraction de chaîne comportant une ramification. Le rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_n''$ donne ainsi l'ordre de grandeur du nombre de greffes par molécule de polymère.

4. — ESSAI DE DETERMINATION DE LA CONSTANCE RELATIVE DE TRANSFERT DU POLYMERE

S'il reste entendu que l'étude cinétique de la polymérisation constitue une méthode de choix pour la détermination des constantes de transfert, la méthode colorimétrique ne présente qu'un intérêt secondaire. Celui-ci cependant ne saurait être minimisé à l'extrême, la méthode colorimétrique pouvant, dans certaines conditions, se révéler aussi précise que celle des traceurs radioactifs dont l'application nécessite autant de précautions.

TABLEAU XXXVI

Polymérisation	Frac-tions	$\overline{M}_w 10^{-3}$	Mesures à 450 m_μ		Mesures à 326 m_μ		
			$\overline{M}_n'' 10^{-3}$	$m = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n''}$	$\overline{M}_n'' 10^{-3}$	$m = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n''}$	
1 ^{re} méthode	Ther-mique (110° C)	XV F _{c 1}	900	524	1,7	593	1,5
		XV F _{c 2}	650	388	1,6	563	1,1
		XVIII F _{d 1}	750	206	3,6	225	3,3
		XVIII F _{d 2}	570	489	1,1	450	1,2
		XVIII F _{d 3}	530	388	1,3	375	1,4
		moyenne	680		1,8		1,7
	Radica-laïre * (50-60°C)	XI F _{c 1}	535	265	2,0	250	2,1
		XI F _{c 2}	410	459	0,9	280	1,4
		XX F _{d 1}	500	214	2,3	257	1,9
		XX F _{d 2}	420	239	1,7	320	1,3
		moyenne	466		1,7		1,7
2 ^e méthode	Radica-laïre ** (110° C)	a ₁₁	900	460	1,9	450	2,0
		b ₁₁	320	300	1,0	330	0,9
		c ₁₁	1050	430	2,4	410	2,5
		d ₁₁	1150	670	1,7	700	1,6
		e ₁₁	760	500	1,5	450	1,6
		f ₁₁	620	270	2,3	280	2,2
		moyenne	800		1,8		1,8

Nombre de ramifications (m) par molécule
de polystyrène de masse moléculaire $\bar{M}_w$.

* Catalyseur : peroxyde de dibenzoyle.

** Catalyseur : peroxyde de *p*-phénylazobenzoyle.

$\bar{M}_n''$: masse moléculaire correspondant à 1 greffe.

La précision de la détermination de la masse moléculaire $\bar{M}_n''$ calculée à partir des mesures d'extinction et correspondant à la fraction de chaîne comportant une greffe, est fonction de la nature du catalyseur utilisé et de la position de ses maxima d'extinction. La position privilégiée de ces derniers, dans le cas du peroxyde de p-phénylazobenzoyle, a permis de calculer $\bar{M}_n''$ dans les conditions les plus favorables, et le rapport $\bar{M}_w / \bar{M}_n'' = m$ pour l'ensemble des fractions isolées dans l'une et l'autre méthode a pu être formulé. Les valeurs de m inscrites dans le tableau XXXVI indiquent le nombre de greffes par molécule de polymère.

Les conditions de polymérisation jouant un rôle prépondérant, la valeur moyenne de m a été déterminée séparément, que la polymérisation soit ou ne soit pas initiée par un radical libre provenant de la décomposition d'un catalyseur. Si l'on admet en outre que le nombre de ramifications est sensiblement proportionnel au degré de polymérisation (en réalité le nombre de ramifications peut croître plus rapidement que ce dernier), les valeurs moyennes trouvées pour $\bar{M}_n''$ peuvent être rapportées à une ramification.

Ainsi, dans le cas de la polymérisation thermique du styrène à 110° C, en présence de prépolymère coloré, il y aurait une greffe pour 4.10^3 motifs monomère. La polymérisation du styrène en présence de peroxyde de benzoyle et du même prépolymère coloré à 60° C donnerait par contre des molécules plus ramifiées : une greffe pour $2,5.10^3$ motifs monomères. Ces résultats sont relativement élevés. Certains auteurs (⁴⁷, ⁴⁸) ont du reste déjà constaté que la polymérisation initiée par des radicaux libres provenant de la décomposition de peroxydes, conduit généralement à un degré de ramification plus élevé que la polymérisation thermique. La seconde méthode utilisée ne fait pas ressortir l'influence du peroxyde de p-phénylazobenzoyle sur le mécanisme du greffage : une greffe pour $4,12.10^3$ motifs monomère.

Le degré de ramification augmentant avec le taux de conversion θ , on peut envisager le calcul de la constante relative de transfert du polymère, C_{pol} , à partir du nombre de ramifications m par molécule (⁴⁹).

Si $[M]_0$ désigne la concentration en monomère au début de la polymérisation, la concentration en monomère $[M]$ au bout du temps t satisfait à la relation :

$$\frac{d\theta}{dt} = kp C^* \frac{[M]}{[M]_0} \quad (1)$$

kp désignant constante de propagation et

C^* la concentration des molécules en croissance.

La vitesse de formation des points de ramification m peut s'écrire :

$$\frac{dm}{dt} = ktr. C^* ([M]_0 - [M]) \quad (2)$$

la constante absolue de transfert du polymère étant ktr .

La combinaison des deux équations donne :

$$\frac{dm}{d\theta} = C_{pol} [M]_0 \frac{[M]_0 - [M]}{[M]} = C_{pol} [M]_0 \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3)$$

$$\frac{ktr}{kp} = C_{pol} : \text{constante relative de transfert du polymère.}$$

En intégrant de 0 à θ , il vient :

$$\frac{m}{[M]_0} = C_{pol} \int_0^{\theta} \frac{\theta}{1 - \theta} d\theta = C_{pol} \times -\ln(1 - \theta) - \theta \quad (4)$$

Le nombre de ramifications par motif de monomère peut aussi s'écrire :

$$\frac{m}{\theta [M]_0} = C_{pol} \frac{-\ln(1 - \theta) - \theta}{\theta} \quad (5)$$

Une molécule de degré de polymérisation P aura donc en moyenne

$$m = P C_{pol} \frac{-\ln(1 - \theta) - \theta}{\theta} \quad (6)$$

points de ramifications.

Transposée à l'étude précédente, la relation de Flory peut s'écrire :

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n''} = \frac{\bar{M}_w}{104} C_{pol} \frac{-\ln(1 - \theta) - \theta}{\theta} \quad (7)$$

Il résulte de cette équation que la constante relative de transfert peut être déterminée directement au moyen des groupes terminaux colorés. En effet après simplification :

$$C_{pol} = \frac{104}{\bar{M}_n''} \frac{1}{f(\theta)} \text{ avec } f(\theta) = \frac{-\ln(1 - \theta) - \theta}{\theta} \quad (8)$$

Cette relation peut être appliquée sans difficulté à la première méthode ; il n'en est cependant pas ainsi dans le cas de la deuxième méthode. La purification du mélange des deux polymères après la seconde polymérisation est accompagnée d'une perte plus ou moins importante de polystyrène par adsorption sur la colonne d'alumine (2 à 8 %). Les taux de conversion mentionnés dans le tableau XXXII ne sont donnés qu'à titre d'indication. Les valeurs de C_{pol} figurant dans le tableau XXXVII ne concernent que la première méthode.

TABLEAU XXXVII

Fractions	$\bar{M}_w 10^{-3}$	f (θ)	Mesures à 450 m μ		Mesures à 326 m μ		
			$\bar{M}_n'' 10^{-3}$	Cpol 10 ³	$\bar{M}_n'' 10^{-3}$	Cpol 10 ³	
Polymérisation therm.							
XV F _c 1	900	0,29	524	0,68	593	0,51	
XV F _c 2	650	0,29	388	0,92	563	0,63	
XVIII F _d 1	750	0,24	206	2,10	225	1,92	
XVIII F _d 2	570	0,24	489	0,88	450	0,96	
XVIII F _d 3	530	0,24	388	1,11	375	1,15	
moyenne				1,12		1,03	
Polymérisation radicalaire							
XI F _c 1	435	0,23	265	1,70	250	1,83	
XI F _c 2	410	0,23	459	0,98	280	1,61	
XX F _d 1	500	0,20	214	2,42	257	2,02	
XX F _d 2	420	0,20	239	2,16	320	1,62	
moyenne				1,56		1,77	

Détermination de la constante relative de transfert du polystyrène (Cpol) par la 1^{re} méthode.

$\bar{M}_n''$: masse moléculaire correspondant statistiquement à une greffe.

* catalyseur : peroxyde de dibenzoyl.

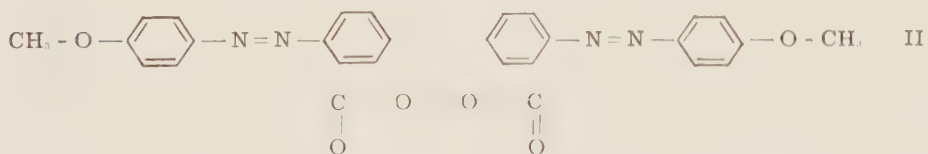
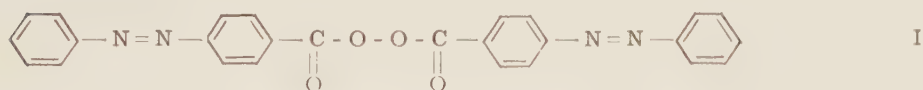
Ces valeurs sont supérieures à celles indiquées par plusieurs auteurs. Okamura et Katagiri ⁽⁵⁰⁾ donnent pour la constante de transfert déterminée par cinétique à 100° C, la valeur 2.10^{-4} . Henrici, Olivé et G.V. Schulz ⁽³³⁾ ont pratiquement trouvé la même valeur : $1,9.10^{-4}$ à 50° C. Elles s'éloignent aussi des résultats de Morton et Piizma ⁽⁵¹⁾, pour qui $C_{pol} < 5.10^{-4}$.

La difficulté de la méthode que l'on vient de développer réside essentiellement dans la précision de la détermination de la masse moléculaire $\bar{M}_n''$ correspondant à une greffe. Une étude similaire avec différents catalyseurs appropriés et un accroissement de sensibilité devrait permettre d'améliorer les présents résultats.

CONCLUSION

Dans ce travail consacré à la polymérisation radicalaire des composés vinyliques, nous avons surtout cherché à préciser le mécanisme des réactions d'initiation et de terminaison des chaînes macromoléculaires de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle. La méthode inédite que nous avons développée nous a permis non seulement de comparer les résultats obtenus à ceux acquis par d'autres méthodes, mais encore d'aborder directement le problème de la ramification des molécules. En conclusion, nous rappellerons seulement les principaux résultats acquis au cours de cette étude.

1. — Deux nouveaux catalyseurs répondant aux formules suivantes ont été synthétisés :



2. — Le passage à travers une colonne d'alumine basique d'une solution toluénique de peroxyde de p-phénylazobenzoyle (I) et de polystyrène incolore polymérisé en présence de peroxyde de dibenzoyle, permet de séparer le catalyseur coloré du polymère. Le catalyseur coloré est adsorbé à la partie supérieure de la colonne, tandis que la solution de polymère recueillie est incolore.

3. — L'azobenzène et l'acide p-azobenzoïque ne sont pas retenus par l'oxyde d'aluminium au cours du passage de leur solution toluénique sur la colonne. Aucun des deux composés ne précipite lorsque l'on verse sa solution toluénique (1 volume) dans le méthanol (10 volumes).

4. — Des solutions dans le toluène de mélanges d'azobenzène et de polystyrène incolore sont précipitées dans le méthanol. L'azobenzène reste en solu-

tion, tandis que le polystyrène précipite. Des mesures colorimétriques montrent que la séparation est totale après trois précipitations successives.

5. — Une solution toluénique de polystyrène incolore additionnée de (I) est portée à 80° C pendant 5 heures et passée sur colonne d'alumine basique. Le peroxyde (I) est adsorbé par l'alumine, néanmoins, le filtrat recueilli est légèrement coloré. Après deux précipitations dans le méthanol, le polystyrène isolé est totalement incolore.

6. — Le même procédé de purification est appliqué à des solutions contenant du polyméthacrylate de méthyle au lieu du polystyrène. Dans chacun des cas, le polymère recueilli est libre de toute trace de produit coloré.

7. — Le second catalyseur (II) est éliminé, par précipitations successives, des solutions de polymère.

8. — Un polystyrène obtenu en polymérisant le monomère avec (I) a été purifié par passage sur colonne d'alumine basique et par une série de cinq précipitations. Les résultats de la microanalyse et des mesures colorimétriques ont montré que le taux d'azote et la coloration du polymère ne varient pas avec le nombre de précipitations. Les groupes colorés sont donc fixés sur les chaînes de polystyrène par des liaisons de covalence.

9. — Une fraction de polystyrène (environ 6 %) est retenue par la colonne d'alumine au cours du traitement de purification. Elle est récupérée par élution avec la méthyléthylcétone. Ainsi, la purification du polymère par chromatographie sur colonne d'alumine conduit dans le même temps à un fractionnement de celui-ci. La fraction adsorbée a une masse moléculaire de 12.800 et une coloration plus intense que la fraction non adsorbée et de masse moléculaire plus élevée : 63.000. La fraction non adsorbée est passée sur une nouvelle colonne d'alumine basique. Après élution de celle-ci avec la méthyléthylcétone, on recueille une nouvelle fraction de polymère dont la viscosité est légèrement supérieure à celle de la première fraction isolée. Deux fractions ont été isolées suivant ce principe.

10. — La fraction de polystyrène non adsorbée lors du premier passage de la solution toluénique du polymère sur la colonne d'alumine a été fractionnée, par précipitation, en dix fractions. Les masses moléculaires $\overline{M}_\eta$, déterminées à partir des mesures de viscosité intrinsèque dans le toluène à 20° C, ont également été calculées par des mesures en diffusion de lumière.

11. — Les diverses fractions de polystyrène recueillies ont été disposées d'après l'intensité de leur coloration. L'agencement visuel obtenu correspond à celui établi à partir des mesures de viscosité. La coloration est d'autant plus intense que la masse moléculaire est plus faible.

12. — L'extinction des solutions toluéniques de polystyrènes colorés obéit à la loi de Lambert-Beer.

13. — La variation de l'extinction à 450 $m\mu$ des fractions de polystyrène coloré en fonction de la masse moléculaire peut être traduite par une fonction hyperbolique. Cette variation est caractéristique des groupes terminaux.

14. — L'hydrolyse des groupes terminaux a révélé que, dans le cas du polystyrène polymérisé à 80° C en présence du catalyseur (I), 93 % des groupes terminaux sont constitués par des groupes azobenzoxo. Les coefficients d'extinc-

tion de l'azobenzène et de l'acide p-azobenzoïque étant très voisins, nous avons supposé, pour le calcul de la masse moléculaire minimale M_n' , que tous les groupes terminaux étaient constitués par des résidus azobenzoxo.

15. Le coefficient d'extinction relative $(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_0})$ et la masse moléculaire M_n des fractions de polystyrène sont liés par une expression rappelant celle de la viscosité :

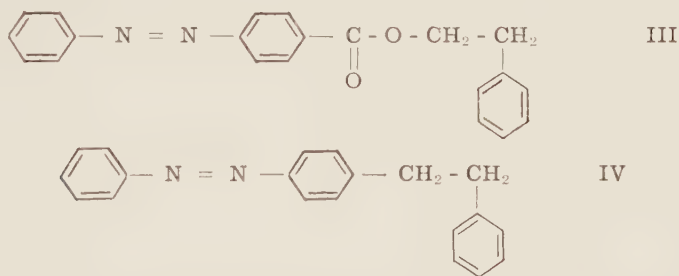
$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_0} = k M_n^{-\beta}$$

ε' étant le coefficient d'extinction spécifique de la fraction considérée,
 ε'_0 le coefficient d'extinction spécifique du groupe terminal.

Dans la représentation logarithmique, la courbe expérimentale obtenue s'écarte de la courbe théorique lorsque le nombre de groupes terminaux trouvé est supérieur à 2.

16. — Le nombre de groupes terminaux déterminé par colorimétrie augmente lorsque la masse moléculaire croît. Il varie entre 2 et 5 pour des masses moléculaires comprises entre 8.500 et 200.000.

17. — Deux substances modèles inédites ont été synthétisées en vue d'une détermination quantitative des groupes terminaux par spectrophotométrie infra-rouge dans le cas d'un polystyrène polymérisé avec le catalyseur (I). Il s'agit de l'ester β -phényl-éthane de l'acide p-azobenzoïque (III) et du phényl-2 éthane-1 azobenzène (IV).



18. — Les bandes caractéristiques des groupes terminaux des chaînes de polystyrène se situent à 1724 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} .

Le nombre de groupes terminaux par molécule de polystyrène a été calculé à partir des bandes d'absorption à 1724 cm^{-1} . On a tenu compte de l'absorption du polymère pour établir la courbe d'étalonnage avec la substance modèle (III). Pour une même fraction de polystyrène, le nombre de groupes terminaux déterminé par spectrophotométrie infra-rouge est inférieur à celui obtenu par colorimétrie.

19. — Les résultats obtenus par spectrophotométrie infra-rouge ont été confirmés par des mesures faites dans l'ultra-violet. Le maximum d'extinction se situant à 326 $\text{m}\mu$, les mesures ont été effectuées sans difficulté. Pour les fractions de masse moléculaire inférieure à 92.000, on trouve en moyenne deux groupes terminaux par molécule de polystyrène. Les fractions de masse moléculaire plus élevée contenant plus de deux groupes terminaux seraient

légèrement ramifiées. Ainsi, dans le cas de la polymérisation du styrène en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle, la réaction de terminaison intervient principalement par combinaison ou saturation mutuelle de deux radicaux ou macroradicaux.

20. — Le polymère obtenu en polymérisant le méthacrylate de méthyle en présence de peroxyde de p-phénylazobenzoyle a été purifié dans les mêmes conditions que le polystyrène. Les deux échantillons étudiés ont été fractionnés par précipitation dans le système benzène-méthanol. La viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation, à concentration nulle, des viscosités spécifiques mesurées dans le benzène à 20° C. Les masses moléculaires $\bar{M}_w$ ont été déterminées à partir de la relation établie par G. Meyerhoff.

21. — La disposition des fractions de polyméthacrylate de méthyle selon l'ordre de variation des viscosités intrinsèques coïncide avec celle établie à partir des mesures colorimétriques pour l'ensemble des fractions du polymère VI. On observe la même disposition en ordonnant visuellement les diverses fractions d'après l'intensité de leur coloration.

22. — Le nombre de groupes terminaux Z fixés sur les chaînes de polymère au cours de la polymérisation du méthacrylate de méthyle a été déterminé par colorimétrie et spectrophotométrie ultra-violette. La polydispersité des diverses fractions pouvant être considérée comme légèrement supérieure à l'unité, le nombre de groupes terminaux par molécule de polyméthacrylate VI est très voisin de 1. La réaction de rupture n'intervient donc pas par combinaison de deux radicaux, comme dans le cas du polystyrène, mais principalement par dismutation. Si les résultats relatifs au deuxième échantillon de polyméthacrylate de méthyle sont plus dispersés, il est toutefois difficile de dire que l'on soit en présence de réactions de transfert sur le polymère ou de réactions de terminaison par combinaison de deux radicaux. Les deux types de réaction peuvent contribuer simultanément à accroître le nombre de groupes terminaux par molécule de polymère.

23. — La polymérisation du styrène en présence du deuxième catalyseur conduit également à un polymère coloré. L'agencement des fractions suivant l'intensité de leur coloration est identique à celui obtenu ne disposant les fractions dans l'ordre croissant ou décroissant des viscosités intrinsèques. D'une façon générale, la coloration est d'autant plus intense que la masse moléculaire à 450 m_μ peut être représentée, comme dans le cas de la polymérisation du styrène avec le premier catalyseur, par une fonction hyperbolique.

24. — La détermination quantitative des groupes terminaux par colorimétrie ayant soulevé l'hypothèse de la ramification des molécules de masse moléculaire élevée, nous avons envisagé d'évaluer la constante relative de transfert du polystyrène et le nombre de greffes par molécule de deux façons différentes.

La première méthode consiste à polymériser le monomère en présence d'un prépolymère coloré, ou polymère mort, de faible masse moléculaire. Cette seconde polymérisation a été effectuée en présence et en l'absence de peroxyde de dibenzoyle.

Le principe de la deuxième méthode consiste au contraire à polymériser le styrène en présence d'un prépolymère incolore de masse moléculaire élevée, le catalyseur étant nécessairement un catalyseur coloré (I).

25. — Dans l'une et l'autre méthode, le prépolymère considéré a été au préalable purifié et fractionné par précipitation.

26. — Les conditions de polymérisation ont été choisies de telle sorte que le polymère formé ait une masse moléculaire nettement différente de celle du prépolymère.

27. — La détermination du nombre de greffes par molécule de polymère et le calcul de la constante relative de transfert du polystyrène ne concernent que des échantillons fractionnés.

28. — Les valeurs trouvées pour la constante relative de transfert (C_{pol}) sont nettement supérieures à celles proposées en littérature : $1,9 \cdot 10^{-4}$ à 50°C , $2,0 \cdot 10^{-4}$ à 100° et $1,5 \cdot 10^{-4}$ à 154°C . Il s'agissait dans ces derniers cas de polymérisations initiées par l'azo (bis) - isobutyronitrile. Signalons cependant que certains auteurs ont déjà observé que la constante relative de transfert peut être plus élevée lorsque la polymérisation est effectuée en présence de peroxydes.

En raison de certaines simplifications, les valeurs obtenues au cours de cette étude ne peuvent être considérées que comme approchées, ces premiers essais ayant un simple caractère d'orientation.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. BEVINGTON, Radical Polymerisation — Academic Press London 1961.
2. H. KAMMERER, Thèse Freiburg, Br. 1941.
3. W. KERN et H. KAMMERER, J. Prakt. Chem. 1942, **161**, 235.
4. C. C. PRICE, R. W. KELL et E. KREBS, J. Amer. Chem. Soc. 1942, **64** 1103.
5. S. R. PALIT, P. GHOSH, M. K. SAHA et A. S. MEKHERJEE, J. Polymer Sci. 1962, **58**, 1225.
6. J. TROTMANN et M. SWARC, Makromol. Chem. 1960, **37**, 39.
7. F. ROCABOY, Thèse MAINZ 1961.
8. W. KERN, M. A. ACHON et R. C. SCHULZ, Makromol. Chem. 1955, **15**, 161.
9. G. NATTA, J. PASQUON, C. CORRADINI et M. PERALDO, Rend. Accad. Zolz. Lincci 1960, 8-28, 539.
10. F. DANUSSO et G. MORAGLIO, J. Polymer Sci. 1957, **24**, 166.
11. J. C. BEVINGTON et J. TODE, J. Polymer Sci. 1958, **28**, 413.
12. R. L. DANLEY et H. J. ESSIG, J. Polymer Sci. 1960, **42**, 129.
13. H. F. PFANN, W. Z. WILLIAMS et H. MARK., J. Polymer Sci. 1946, **1**, 14.
15. B. L. J. BELLAMY, The infra red spectra of complex molecules Methnen et Co London 1958 p. 380 f.
16. K. G. STEINFORT, Diplom. Arberit MAINZ 1962.
17. Org. Syntheses 1945, **25**, 86.
18. A. V. BAEYER, Ber. 1874, **7**, 1638.
19. G. DREFAHL und J. ULBRICHT Liebigs, Ann. Chem. 1956, **598**, 177.
20. S. R. PALIT et S. K. DAS, Proceedings Roy Soc. 1954, A 226, 82.
21. G.V. SCHULZ et DINGLINGER, J. Prakt. Chem. 1958-1941, 136.
22. G. MEYERHOFF, Fortschr. Hochpolymer Forsch 1961, **3**, 59.
23. G. V. SCHULZ, G. Henrici OLIVE et S. OLIVE, Makromol. Chem. 1959, **31**, 88
24. J. C. BEVINGTON, H. W. MELVILLE et R. P. TAYLOR, J. Polymer Sci. 1954, **14**, 463.
25. T. G. FOX, J. B. KINSINGER, H. F. MASON et E. M. SCHUELE, Polymer 1962, **3**, 71.
26. L. GATTERMAN, Th. Wieland, Die Praxis des Org. Chemikers De Gruyter Berlin 1952 p. 112.
27. W. BORSCHKE, W. MULLER et C. H. BODENSTEIN, Liebigs Ann. Chem. 1929, **472**, 215.
28. H. STAUDINGER et G. V. SCHULZ, Ber. 1935, **68**, 2320.

29. T.A. ALFREY, A. BARTOVICS et H. MARK, J. Amer. Chem. Soc. 1943, **65**, 2319.
30. P. J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc. 1937, **59**, 241.
31. J. C. BEVINGTON, G. M. GUZMAN et H. W. MELVILLE, Pro. Roy. Soc. (London), 1954, **221**, 453.
32. A. F. V. ERICKSON, Svensk. kem. Tidskr. 1956, **68**, 301.
33. G. Henrici OLIVE, S. OLIVE et G. V. SCHULZ, Z. phys. Chem. (FRANKFURT/MAIN) 1959, 20 - 3,4 - 176.
34. E. H. GLEASON, M. L. MILLER et G. F. SCHEATS, J. Polymer Sci. 1959, **38**, 133.
35. G. MEYERHOFF et M. CANTOW, J. Polymer Sci. 1959, **34**, 503.
36. K. ALTBERG, Kolloid Z. 1962, **178** (2), 112.
37. A. MULA, Communication privée.
38. P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry Ithaka NY 1953, 384.
39. G. Henrici OLIVE et S. OLIVE, Makromol. Chem. 1958, **28**, 176.
40. C. G. CAMERON et M. GRASSIE, Makromol. Chem. 1962, **53**, 72.
41. C. LOUCHEUX, G. SPACH et H. BENOIT, C. R. Acad. Sci. 1962, 254, 1352.
C. LOUCHEUX et H. BENOIT, C. R. Acad. Sci. 1960, **251**, 382.
42. G. Henrici OLIVE et S. OLIVE, Makromol. Chem. 1962, **53**, 123.
43. L. A. WALL et D. W. BROWN, J. Polymer Sci. 1954, **14**, 513.
44. M. CANTOW, G. MEYERHOFF, et G. V. SCHULZ, Makromol. Chem. 1961, **49**.
45. G. MEYERHOFF, Fortschr. Hochpolymer Forschg, 1961, **3**, 62.
46. S. W. BENSON et A. M. NORTH, J. Amer. Chem. Soc. 1958, **80**, 562 ; 1959, **81**, 1339.
47. G. V. SCHULZ et E. HUSEMANN, Z. Phys. Chem. 1938, B **39**, 246.
48. G. Henrici OLIVE et S. OLIVE Makromol. Chem. 1958, **27**, 166.
49. P. J. FLORY, Principles of. Polymer Chemistry Ithoka New-York 1953.
50. S. OKAMURA et K. KATAGIRI, Makromol. Chem. 1958, **28**, 177.
51. M. MORTON et I. PIIZMA, J. Amer. Chem. Soc. 1958, **80**, 5596.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1^{re} partie : POLYMERISATION DU STYRENE AVEC LE PEROXYDE DE p-PHENYLAZO-BENZOYLE

I - SYNTHESE DU CATALYSEUR	21
II - PURIFICATION ET POLYMERISATION DU STYRÈNE AU MOYEN DU CATALYSEUR COLORÉ	21
III - POLYMERISATION DU STYRÈNE AU MOYEN DU PEROXYDE de p-PHENYLAZOBENZOYLE	21
IV - PURIFICATION DU POLYSTYRENE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE D'ALUMINE	23
V - FRACTIONNEMENT DU POLYMERE	24
— par chromatographie sur colonne	24
— par précipitation	25
VI - DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES	27
Viscosité intrinsèque	27
Mesures en diffusion de lumière	31
Relation entre (η) et Mw	35
VII - POSSIBILITE DE DETERMINATION VISUELLE DES MASSES MOLECULAIRES	36
VIII - DETERMINATION COLORIMETRIQUE DES GROUPES TERMINAUX INCORPORES DANS LES CHAINES DE POLYSTYRENE	40
1 - Courbes d'absorption du catalyseur	40
de l'azobenzène	41
et de l'acide p-aminobenzoïque	42
2 - Structure des groupes terminaux	42
3 - Variation de l'absorption d'un polystyrène incolore en fonction de la longueur d'onde	43
4 - Vérification de la loi de LAMBERT BEER à 450 m μ pour deux fractions de polystyrène coloré	45
5 - Détermination du nombre de groupes terminaux par unité de chaîne de polymère	47
6 - Détermination de la molécule de polystyrène	48
7 - Extinction relative en fonction de la masse moléculaire	49
IX - ESSAI DE DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRA-ROUGE	52
1 - Généralités	52
2 - Enregistrement des spectres	55
3 - Courbe d'étalonnage	58

4 - Détermination quantitative des groupes terminaux	61
— calcul des bandes d'absorption	61
— détermination des masses moléculaires	61
— synthèse des substances modèles	63
X - DETERMINATION DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA VIOLETTE	65
1 - Enregistrement des spectres	65
2 - Courbe d'étalonnage	68
3 - Détermination quantitative des groupes terminaux	69
 2^e partie : POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE EN PRÉSENCE DE PEROXYDE DE p-PHENYLAZOBENZOYLE	
I - INTRODUCTION	75
II - PURIFICATION DU MONOMERE	75
III - POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE	75
IV - PURIFICATION DU POLYMERE	76
V - FRACTIONNEMENT DES POLYMERES	77
VI - DÉTERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES	80
VII - DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR COLORIMETRIE	83
VIII - DETERMINATION QUANTITATIVE DES GROUPES TERMINAUX PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA VIOLETTE	86
 3^e partie : POLYMERISATION DU STYRENE AVEC LE PEROXYDE D'ORTHO (para- METHOXY) AZOBENZOYLE	
I - SYNTHESE DU CATALYSEUR	96
II - CONDITIONS DE POLYMERISATION	97
III - PURIFICATION DU POLYMERE	98
IV - FRACTIONNEMENT DU POLYSTYRENE	98
V - VISCOSITE INTRINSEQUE	99
VI - VARIATION DE L'EXTINCTION EN FONCTION DE LA MASSE MOLECULAIRE A 450 m μ	101
 4^e partie : ETUDE DE LA RAMIFICATION DU POLYSTYRENE AU MOYEN D'UN CATALYSEUR COLORE	
I - INTRODUCTION	107
II - PREMIERE METHODE	109
1 - Preparation des prépolymères colorés	109
2 - Fractionnement	110
3 - Polymérisation du styrène en présence des prépolymères colorés ..	110
4 - Séparation des deux polymères	111

5 - Viscosité intrinsèque des fractions de masses moléculaires élevées ..	111
6 - Mise en évidence, par colorimétrie, des réactions de transfert sur le polymère	113
III - DEUXIEME METHODE	117
1 - Préparation du prépolymère non coloré	117
2 - Fractionnement et viscosité du prépolymère	117
3 - Polymérisation du styrène en présence du prépolymère	118
4 - Séparation des deux polymères et fractionnement	119
5 - Examen des fractions de masses moléculaires élevées	119
IV - DETERMINATION PAR COLORIMETRIE ET SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE DE LA CONSTANCE RELATIVE DE TRANSFERT (C _{pol}) DU POLYSTYRENE	121
CONCLUSION	127

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ET SES APPLICATIONS
A LA CHIMIE ET A LA BIOLOGIE

Vu :

Les Membres du Jury :

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 février 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Imprimerie « LES NOUVELLES »
31, Avenue Janvier - RENNES
Dépôt légal N° 251 - 2^e trim. 1964

